

534,003

Rec'd PCT/PTO 05 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月27日 (27.05.2004)

PCT

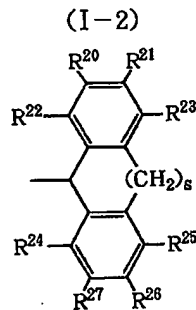
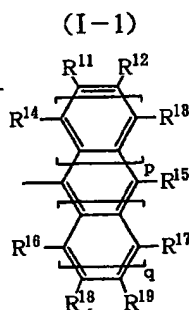
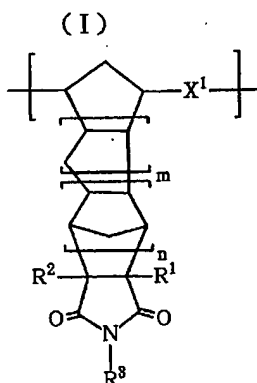
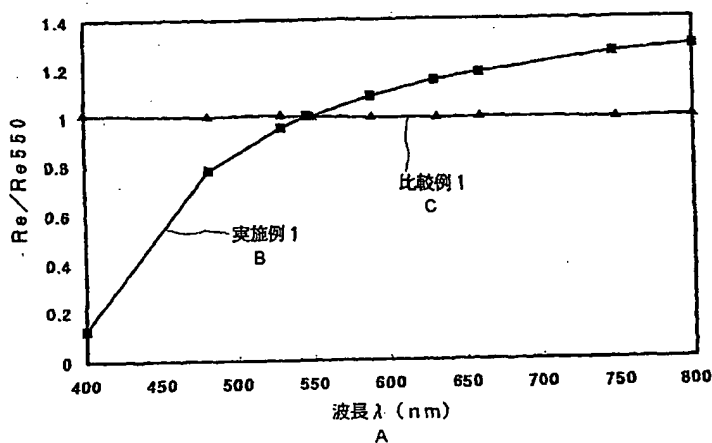
(10) 国際公開番号
WO 2004/044029 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 61/12 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014375 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮木 伸行 (MIYAKI, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 宮本 佳和 (MIYAMOTO, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 宗一 (YOSHIDA, Souichi) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 橋口 裕一 (HASHIGUCHI, Yuichi) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2003年11月12日 (12.11.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-331040
2002年11月14日 (14.11.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP). (74) 代理人: 大井 正彦 (OHI, Masahiko); 〒101-0052 東京都千代田区神田小川町三丁目6番地1 栄信ビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: NORBORNENE OPEN-RING POLYMERS

(54) 発明の名称: ノルボルネン系開環重合体



A...WAVELENGTH λ (nm)
B...EXAMPLE 1
C...COMPARATIVE EXAMPLE 1

(57) Abstract: Norbornene open-ring polymers which exhibit relatively small birefringence, peculiar dependence of birefringence on wavelength, and excellent transparency and heat resistance. The polymers comprises structural units represented by the general formula (I): general formula (I) general formula (I-1) general formula (I-2) wherein m and n are each an integer of 0 to 2; X¹ is ethylene or vinylene; R¹ and R² are each hydrogen or a substituted or unsubstituted hydrocarbon group having 1 to 30 carbon atoms; and R³ is a group represented by the general formula (I-1) or (I-2) (wherein R¹¹ to R²⁷ are each hydrogen, halogeno, an optionally substituted C₁₋₃₀ hydrocarbon group which may have a connecting group optionally containing oxygen, sulfur, nitrogen, or silicon, or a polar group; p and q are each 0 or a positive integer with the proviso that when both p and q are 0, R¹² and R¹⁵ or R¹⁹ and R¹⁵ may be united to form a carbo- or hetero-cycle which may have any of mono- and poly-cyclic structures; and s is 0 or a positive integer.)

WO 2004/044029 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

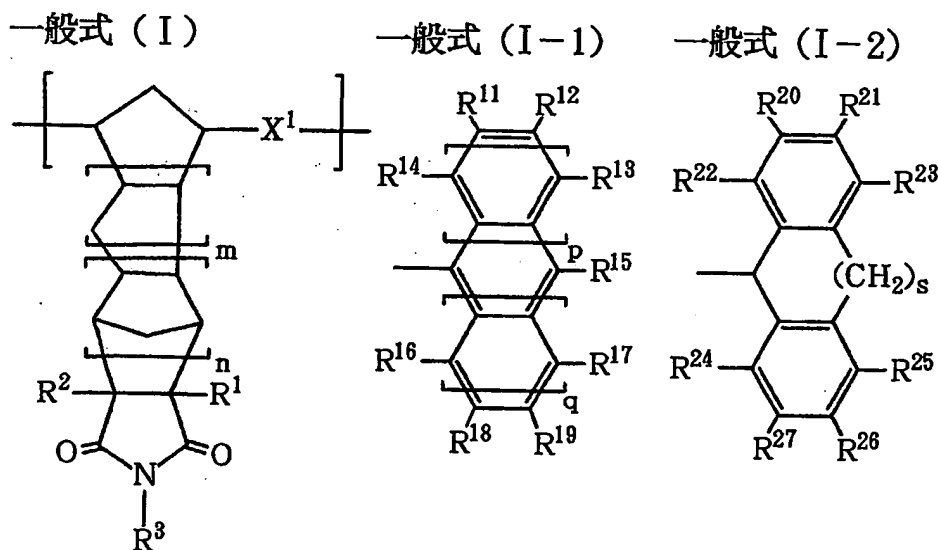
/続葉有/

(57) 要約:

複屈折が比較的小さく、複屈折について特異な波長依存性を有し、透明性および耐熱性に優れたノルボルネン系開環重合体を提供する。

[解決手段] 本発明の重合体は、一般式 (I) の構造単位 (I) を有する。

[化1]



[一般式 (I) 中、m及びnは0～2の整数、X¹ はエチレン基又はビニレン基、R¹ 及びR² は水素原子又は置換若しくは非置換の炭素数1～30の炭化水素基、R³ は一般式 (I-1) 又は (I-2) の基。一般式 (I-1) 及び (I-2) 中、R¹¹～R²⁷は水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換若しくは非置換の炭素数1～30の炭化水素基；または極性基。一般式 (I-1) 中p及びqは0又は正の整数で、p=q=0のとき、R¹²とR¹⁵又はR¹⁹とR¹⁵は相互に結合して炭素環又は複素環を形成してもよく、これらの炭素環又は複素環は単環構造でも、多環構造でもよい。一般式 (I-2) 中、sは0又は正の整数。]

明 細 書

ノルボルネン系開環重合体

技 術 分 野

本発明は、ノルボルネン系開環重合体に関し、更に詳しくは、複屈折が小さく、複屈折の波長依存性が高く、透明性および耐熱性に優れたノルボルネン系開環重合体に関する。

背 景 技 術

従来、透明樹脂は自動車部品、照明機器、電気部品など通常の透明性が要求される材料として用いられ、特に最近では、光学的性質が重視される光学材料としての応用が進みつつある。かかる用途に好適に用いられる透明樹脂としては、ポリカーボネート系樹脂やアクリル系樹脂が知られている。

しかしながら、アクリル系樹脂は透明性に優れているが、耐熱性や耐水性（低吸水性）などの点で問題がある。一方、ポリカーボネート系樹脂は、耐熱性や耐水性においてはアクリル系樹脂より優れているが、複屈折が大きいなどの問題がある。このため、最近においては、透明性、耐水性、低複屈折性、耐熱性などを兼ね備えた環状オレフィン系樹脂が光学材料用の透明樹脂として注目され、実際に利用されている。

このような環状オレフィン系樹脂としては、種々のものが知られており、例えば特許文献1乃至特許文献6に記載されている。

しかしながら、光学機器の機能や用途の高度化に伴い、これらの環状オレフィン系樹脂では、光学材料に求められる特性を十分に満足することができない場合が生じてきている。特に、高度化した機能を有する光学機器に用いられる光学材料においては、複屈折性が十分に低いものであることが極めて重要な特性であり、従来の透明樹脂に比して一層優れた低複屈折性を有する透明樹脂の開発が望まれている。

一方、光学用フィルムに用いられる樹脂材料としては、環状オレフィン系樹脂が注目され、このような環状オレフィン系樹脂からなるフィルムが光学用の各種フィルムとして提案されている。



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

具体的には、特許文献7乃至特許文献10には、環状オレフィン系樹脂のフィルムからなる位相差板が記載されている。

また、特許文献11乃至特許文献13には、環状オレフィン系樹脂のフィルムを偏光板の保護フィルムに使用することが記載されている。

さらに、特許文献14には、環状オレフィン系樹脂のフィルムからなる液晶表示素子用基板が記載されている。

しかしながら、これらの環状オレフィン系樹脂からなる光学用フィルムにおいては、透過光の波長が長波長になるに従って透過光の位相差（複屈折）の絶対値が小さくなるという特性を有するため、可視光領域（400～800nm）における全ての光について、例えば透過光にその1/4波長等の特定の位相差を与えることが極めて困難である。このような事情は、従来の環状オレフィン系樹脂のみならず、他の樹脂からなる光学用フィルムでも同様である。

以上のように、高度な光学特性が要求される用途に用いられる樹脂においては、一般的な光学特性を有するものであることの他に、例えばフィルムを形成したときに透過光の波長が長波長になるに従って透過光の複屈折が大きくなるという複屈折に係る特異な波長依存性および複屈折の大きさを制御することが大きな課題となっている。

先行文献1：特開平1-132625号公報

先行文献2：特開平1-132626号公報

先行文献3：特開平2-133413号公報

先行文献4：特開昭61-120816号公報

先行文献5：特開昭61-115912号公報

先行文献6：特開昭63-218726号公報

先行文献7：特開平4-245202号公報

先行文献8：特開平4-36120号公報

先行文献9：特開平5-2108号公報

先行文献10：特開平5-64865号公報

先行文献11：特開平5-212828号公報

先行文献12：特開平6-51117号公報

先行文献13：特開平7-77608号公報

先行文献 14 : 特開平 5 - 6 1 0 2 6 号公報

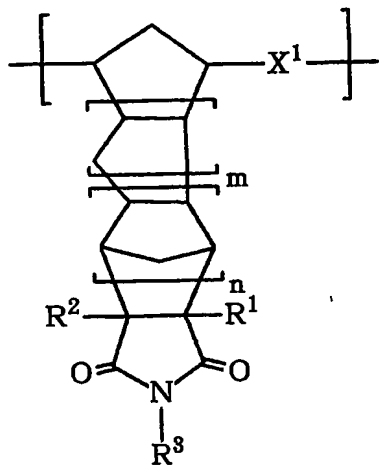
発 明 の 開 示

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、複屈折が比較的小さく、複屈折について特異な波長依存性を有し、透明性および耐熱性に優れたノルボルネン系開環重合体を提供することにある。

本発明のノルボルネン系開環重合体は、下記一般式 (I) で表される構造単位 (I) を有することを特徴とする。

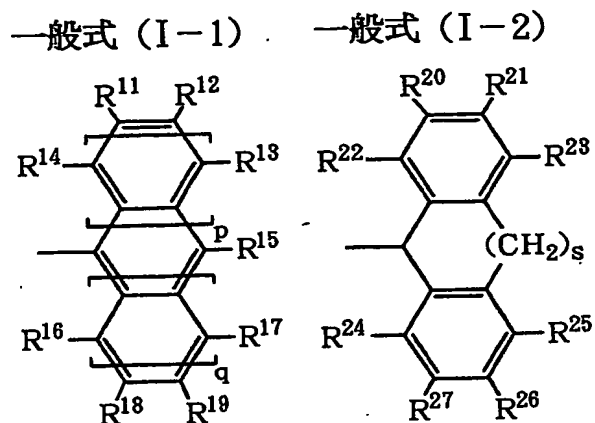
[化 1]

一般式 (I)



〔一般式 (I) において、 m および n は、それぞれ独立に 0 ~ 2 の整数であり、 X^1 は、エチレン基またはビニレン基を示し、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子または置換若しくは非置換の炭素数が 1 ~ 30 の炭化水素基を示す。 R^3 は、下記一般式 (I-1) で表される基または下記一般式 (I-2) で表される基を示す。〕

[化2]



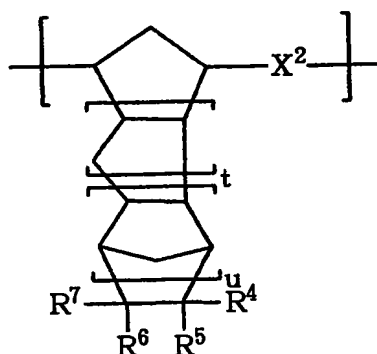
〔一般式 (I-1) および (I-2) において、 $R^{11} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換若しくは非置換の炭素数が 1 ～ 30 の炭化水素基；または極性基を示す。一般式 (I-1) において、 p および q は 0 または正の整数であり、 $p = q = 0$ のとき、 R^{12} と R^{15} または R^{19} と R^{15} は相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。一般式 (I-2) において、 s は 0 または 1 以上の整数である。〕

本発明のノルボルネン系開環重合体においては、下記一般式 (II) で表される構造単位 (II) を有するものであってもよい。

このようなノルボルネン系開環重合体においては、構造単位 (II) の割合が全構造単位中の 98 モル%以下であることが好ましい。

[化3]

一般式 (II)



〔一般式 (II) において、 t および u はそれぞれ独立に 0 または正の整数であり、 X^2 はエチレン基またはビニレン基を示す。 $R^4 \sim R^7$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換または非置換の炭素数が 1 ～ 30 の炭化水素基；または極性基を示し、 R^4 と R^5 または R^6 と R^7 は一体化して 2 価の炭化水素基を形成してもよく、また、 R^4 または R^5 と R^6 または R^7 とは相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。〕

また、本発明のノルボルネン系開環重合体においては、上記一般式 (I) における X^1 および一般式 (II) における X^2 の 90 モル%以上がエチレン基であることが好ましい。

また、上記一般式 (I) において、 $m=0$ で、 $n=1$ である構造単位 (I) を有することが好ましい。

また、一般式 (I-1) において、 $p=0$ で、 $q=0$ であり、かつ R^{11} および R^{18} の少なくとも一方が水素以外の置換基である構造単位 (I) を有することが好ましい。

また、一般式 (I-1) において、 $p=0$ で、 $q=0$ であり、かつ R^{11} および R^{18} の少なくとも一方が水素以外の置換基を有し、かつ R^{12} 、 R^{15} および R^{19} の少なくとも 1 つが水素以外の置換基である構造単位 (I) を有することが好ましい。

また、一般式 (I-1) において、 $p=0$ で、 $q=0$ であり、かつ R^{11} および R^{18} がそれぞれ水素以外の置換基である構造単位 (I) を有することが好ましい。

発 明 の 効 果

本発明のノルボルネン系開環重合体は、複屈折について特異な波長依存性を示し、低複屈折性を有すると共に、高い耐熱性および高い透明性を有するものであるため、光学部品や電気電子材料などの分野において有用であり、具体的には、ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ（F θ レンズ、ピックアップレンズ、レーザープリンター用レンズ、カメラ用レンズ等）、眼鏡レンズ、光学フィルム（ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、透明導電フィルム、波長板、光ピックアップフィルム等）、液晶配向膜、光学シート、光ファイバー、導光板、光拡散板、光カード、光ミラー、IC、LSI、LEDなどの半導体の封止材として有用である。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1に係る重合体（P1）の¹H-NMRスペクトル図である。

図2は、実施例1に係る重合体（P1）のIRスペクトル図である。

図3は、実施例2に係る重合体（P2）の¹H-NMRスペクトル図である。

図4は、実施例2に係る重合体（P2）のIRスペクトル図である。

図5は、実施例3に係る重合体（P3）の¹H-NMRスペクトル図である。

図6は、実施例3に係る重合体（P3）のIRスペクトル図である。

図7は、実施例4に係る重合体（P4）の¹H-NMRスペクトル図である。

図8は、実施例4に係る重合体（P4）のIRスペクトル図である。

図9は、実施例5に係る重合体（P5）の¹H-NMRスペクトル図である。

図10は、実施例5に係る重合体（P5）のIRスペクトル図である。

図11は、実施例6に係る重合体（P6）の¹H-NMRスペクトル図である。

図12は、実施例6に係る重合体（P6）のIRスペクトル図である。

図13は、実施例1および比較例1に係る重合体よりなる延伸フィルムにおける複屈折の波長依存性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のノルボルネン系開環重合体について詳細に説明する。

本発明のノルボルネン系開環重合体は、上記一般式 (I) で表される構造単位 (I) を有するものである。

上記一般式 (I) において、 m および n は、それぞれ独立に 0～2 の整数であり、 X^1 はエチレン基またはビニレン基である。

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、または置換若しくは非置換の炭素数が 1～30、好ましくは 1～10 の炭化水素基であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；エチリデン基、プロピリデン基等のアルキリデン基；フェニル基等の芳香族基；またはこれらの基の水素原子の一部若しくは全部が、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、フェニルスルホニル基などによって置換されたもの等が挙げられる。

R^3 は、上記一般式 (I-1) で表される基または上記一般式 (I-2) で表される基である。

一般式 (I-1) および一般式 (I-2) において、 $R^{11} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換若しくは非置換の炭素数が 1～30、好ましくは 1～20 の炭化水素基；または極性基である。

ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

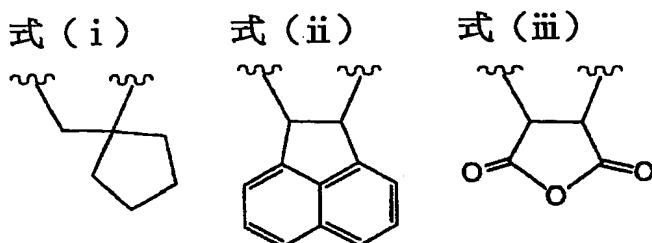
置換若しくは非置換の炭素数が 1～30 の炭化水素基の具体例としては、一般式 (I) における R^1 および R^2 として例示したものと同様のものが挙げられ、これらの炭化水素基は、芳香環の炭素原子に直接結合していてもよく、あるいは連結基 (linkage) を介して結合していてもよい。ここで、連結基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含むものまたは含まない基であり、その具体例としては、炭素数が 1～10 の 2 価の炭化水素基 [例えば、 $-(CH_2)_m-$ (但し、 m は 1～10 の整数) で表されるアルキレン基]、カルボニル基 ($-CO-$)、カルボニルオキシ基 ($-COO-$)、スルホン基 ($-SO_2-$)、エーテル結合 ($-O-$)、チオエーテル結合 ($-S-$)、イミノ基 ($-NH-$)、アミド結合 ($-NHCO-$)、シロキサン結合 ($-Si(R_2)O-$ ；但し R はメチル基、エチル基等のアルキル基)、あるいはこれらの 2 種以上が組合さって連なったものが挙げられる。

極性基としては、例えば水酸基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、エステル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、イミド基、トリオルガノシロキシ基、トリオルガノシリル基、アミノ基、アシル基、アルコキシシリル基、スルホニル基、およびカルボキシル基などが挙げられる。さらに具体的には、上記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられ；エステル基としては、例えば酢酸エステル基、プロピオン酸エステル基等の脂肪酸エステル基、および安息香酸エステル基等の芳香族エステル基が挙げられ；アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられ；アリーロキシカルボニル基としては、例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、フルオレニルオキシカルボニル基、ビフェニルオキシカルボニル基等が挙げられ；トリオルガノシロキシ基としては例えばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基等が挙げられ；トリオルガノシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられ；アミノ基としては第1級アミノ基が挙げられ、アルコキシシリル基としては例えばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。

一般式(I-1)において、 p および q は0または正の整数、好ましくは0～2であり、一般式(I-2)において、 s は0または正の整数、好ましくは0～2である。

また、一般式(I-1)において、 $p=q=0$ のとき、 R^{12} と R^{15} または R^{19} と R^{15} は相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。このような環構造の具体例としては、下記式(i)～式(iii)に示すものが挙げられる。

[化4]



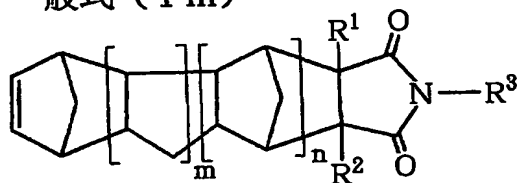
このような構造単位(I)としては、一般式(I)において、 $m=0$ で、 $n=1$ であり、かつ R^1 および R^2 のいずれもが水素原子であり、さらに、 R^3 が一般式(I-1)若

しくは一般式 (I-2) で表される基であるものが、耐熱性が高く、吸水性が低いノルボルネン系開環重合体を得られる点で、好ましい。これらの中でも、一般式 (I-1) において $p = q = 0$ であるもの、または、一般式 (I-2) において $s = 0$ であるものがより好ましく、また、 R^3 が一般式 (I-1) で表される基であり、一般式 (I-1) において、 $p = q = 0$ であり、かつ、 R^{11} および R^{18} の少なくとも一方が水素以外の置換基であるものが特に好ましい。さらに、 R^3 が一般式 (I-1) で表される基であり、一般式 (I-1) において、 $p = q = 0$ であり、かつ、 R^{11} および R^{18} の少なくとも一方が水素以外の置換基を有し、かつ R^{12} 、 R^{15} および R^{19} の少なくとも1つが水素以外の置換基であるもの又は、 R^{11} および R^{18} がそれぞれ水素以外の置換基であるものが特に好ましい。

このような構造単位 (I) は、下記一般式 (Im) で表されるノルボルネン系単量体 (以下、「特定単量体 (I)」という。) を開環重合することによって得られる。

[化5]

一般式 (Im)



このような特定単量体 (I) としては、例えば、4-オキサートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオンや6-オキサーペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオンのようなノルボルネン酸無水物と芳香族アミンとの反応で得られるイミド化合物を用いることができ、その具体例としては、

- (1) 4-フェニル-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、
- (2) 6-フェニル-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
- (3) 4-(2-メチルフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(4) 6-(2-メチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(5) 4-(2, 6-ジメチルフェニル)-4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(6) 6-(2, 6-ジメチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(7) 4-(2, 6-ジエチルフェニル)-4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(8) 6-(2, 6-ジエチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(9) 4-(2, 4-ジメチルフェニル)-4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(10) 6-(2, 4-ジメチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(11) 4-(4-クロロ-2-メチルフェニル)-4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(12) 6-(4-クロロ-2-メチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(13) 4-(4-クロロフェニル)-4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(14) 6-(4-クロロフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(15) 4-(2-クロロフェニル)-4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(16) 6-(2-クロロフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(17) 4-(3-クロロフェニル)-4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(18) 6-(3-クロロフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

$0^{2,10}, 0^{4,8}$] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(19) 4-(2, 5-ジクロロフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. $0^{2,6}$

6] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(20) 6-(2, 5-ジクロロフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1

$^{3,9}, 0^{2,10}, 0^{4,8}$] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(21) 4-(2, 4-ジクロロフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. $0^{2,6}$

6] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(22) 6-(2, 4-ジクロロフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1

$^{3,9}, 0^{2,10}, 0^{4,8}$] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(23) 4-(2, 6-ジクロロフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. $0^{2,6}$

6] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(24) 6-(2, 6-ジクロロフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1

$^{3,9}, 0^{2,10}, 0^{4,8}$] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(25) 4-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1

$. 0^{2,6}$] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(26) 6-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2.

1. $1^{3,9}, 0^{2,10}, 0^{4,8}$] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(27) 4-(4-ブロモフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. $0^{2,6}$] デ

カ-8-エン-3, 5-ジオン、

(28) 6-(4-ブロモフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. $1^{3,9},$

$0^{2,10}, 0^{4,8}$] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(29) 4-(4-ブロモ-2, 6-ジメチルフェニル)-4-アザートリシクロ [5.

2. 1. $0^{2,6}$] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(30) 6-(4-ブロモ-2, 6-ジメチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9

. 2. 1. $1^{3,9}, 0^{2,10}, 0^{4,8}$] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(31) 4-(4-エトキシカルボニルフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1

$. 0^{2,6}$] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(32) 6-(4-エトキシカルボニルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2.

1. $1^{3,9}, 0^{2,10}, 0^{4,8}$] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(33) 4- (4-エトキシカルボニル-2-メチルフェニル) -4-アザートリシクロ
[5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(34) 6- (4-エトキシカルボニル-2-メチルフェニル) -6-アザ-ペンタシ
クロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(35) 4- (5-エトキシカルボニル-2-メチルフェニル) -4-アザートリシクロ
[5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(36) 6- (5-エトキシカルボニル-2-メチルフェニル) -6-アザ-ペンタシ
クロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(37) 4- (2-メトキシ-5-メトキシカルボニルフェニル) -4-アザートリシク
ロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(38) 6- (2-メトキシ-5-メトキシカルボニルフェニル) -6-アザ-ペンタシ
クロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン

(39) 4- (2-クロロ-5-ドデトキシカルボニルフェニル) -4-アザートリシク
ロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(40) 6- (2-クロロ-5-ドデトキシカルボニルフェニル) -6-アザ-ペンタシ
クロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン

(41) 4- (2-エトキシカルボニルフェニル) -4-アザートリシクロ [5. 2. 1.
0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(42) 6- (2-エトキシカルボニルフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2.
1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(43) 4- (2-エトキシカルボニル-4, 5-ジメトキシフェニル) -4-アザート
リシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(44) 6- (2-エトキシカルボニル-4, 5-ジメトキシフェニル) -6-アザ-ペ
ンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-
ジオン、

(45) 4- (2-メトキシフェニル) -4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}]
デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(46) 6- (2-メトキシフェニル) - 6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(47) 4- (4-メトキシフェニル) - 4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(48) 6- (4-メトキシフェニル) - 6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(49) 4- (2, 4-ジメトキシフェニル) - 4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(50) 6- (2, 4-ジメトキシフェニル) - 6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(51) 4- (3, 5-ジメトキシカルボニルフェニル) - 4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(52) 6- (3, 5-ジエトキシカルボニルフェニル) - 6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(53) 4- (4-クロロ-2, 5-ジメトキシフェニル) - 4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(54) 6- (4-クロロ-2, 5-ジメトキシフェニル) - 6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(55) 4- (5-クロロ-2, 4-ジメトキシフェニル) - 4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(56) 6- (5-クロロ-2, 4-ジメトキシフェニル) - 6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(57) 4- (2, 5-ジエトキシフェニル) - 4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(58) 6- (2, 5-ジエトキシフェニル) - 6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(59) 4- (3-メトキシカルボニル-4-メトキシフェニル) - 4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(60) 6- (3-メトキシカルボニル-4-メトキシフェニル) - 6-アザ-ペンタシ

クロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン

(61) 4-(2-メチル-4-ニトロフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,8}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(62) 6-(2-メチル-4-ニトロフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(63) 4-(4-ニトロフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(64) 6-(4-ニトロフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(65) 4-(4-シアノフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(66) 6-(4-シアノフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(67) 4-(4-ビフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(68) 6-(4-ビフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(69) 4-(2-ビフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(70) 6-(2-ビフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(71) 4-(3-ビフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(72) 6-(3-ビフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(73) 4-(2-メトキシジベンゾフラニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(74) 6-(2-メトキシジベンゾフラニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1

1^{3,9} . 0^{2,10} . 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

(75) 4-(9-フルオレニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(76) 6-(9-フルオレニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9} . 0^{2,10} . 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン、

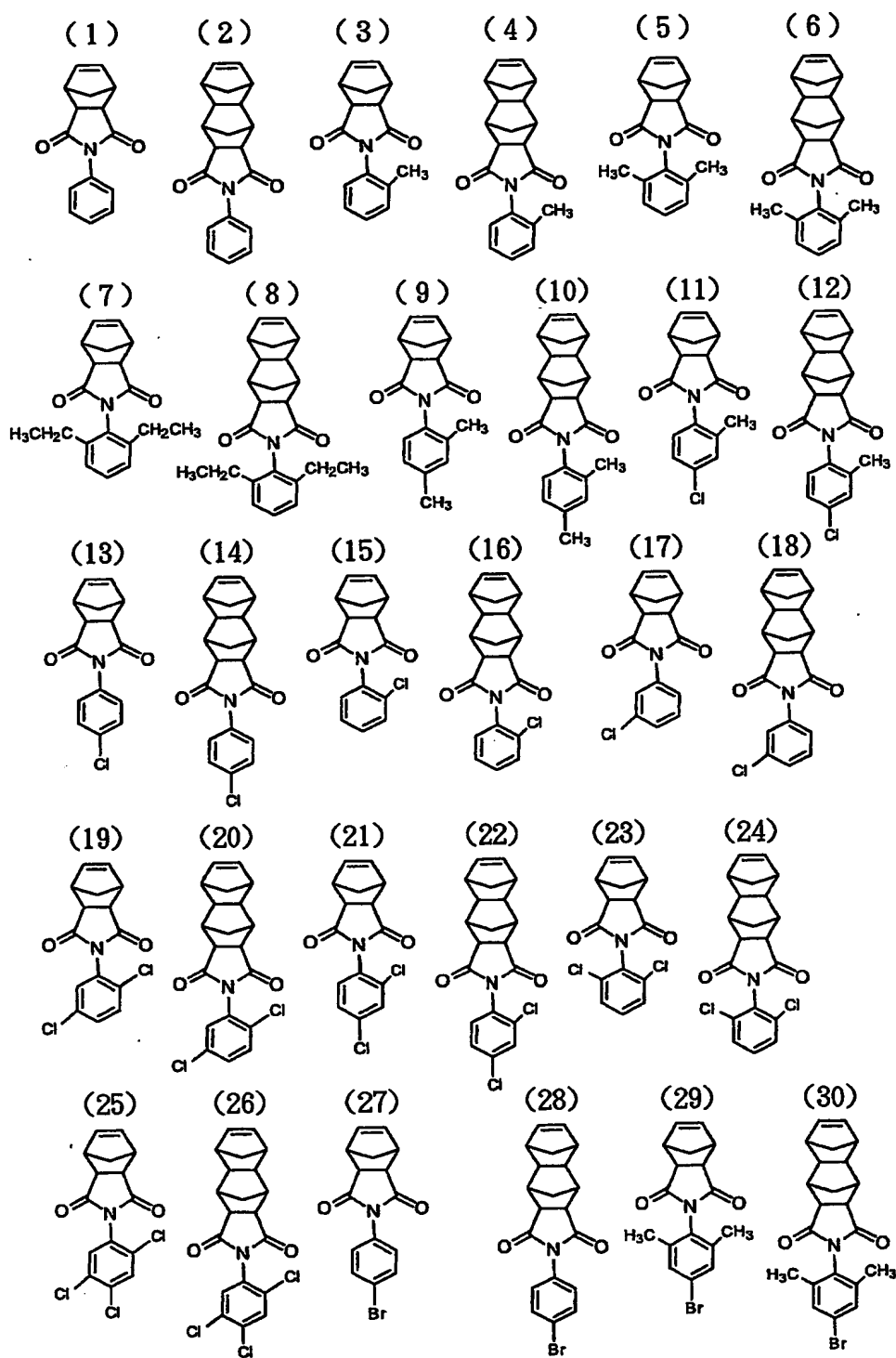
(77) 2-メチル-4-(2-メチルフェニル)-4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン-3, 5-ジオン、

(78) 4-メチル-6-(2-メチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9} . 0^{2,10} . 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン

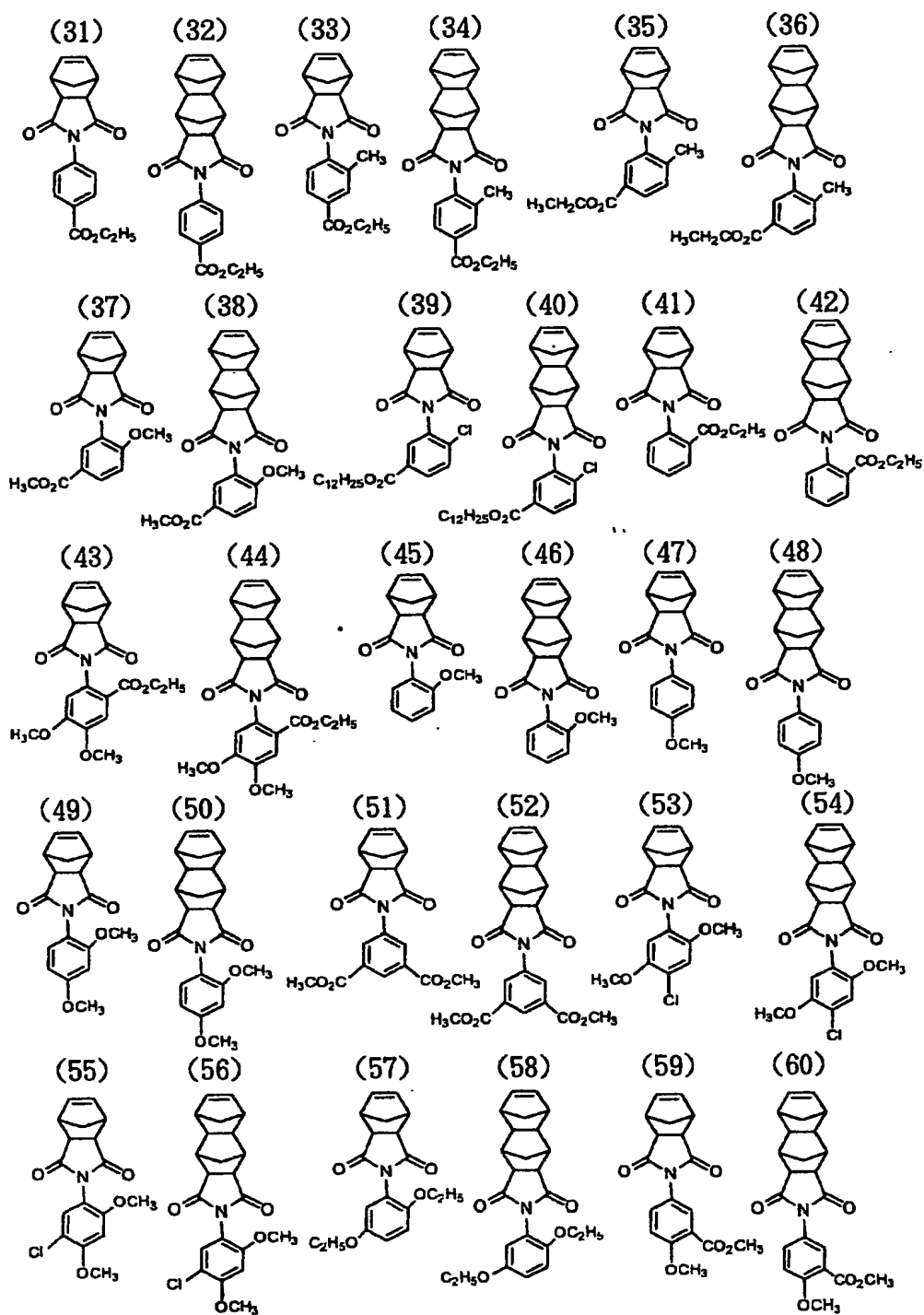
などが挙げられる。これらの化合物は、1種単独または2種以上を組み合わせることで特定単量体(I)として用いることができる。

上記(1)～(78)の化合物の構造式を以下に示す。

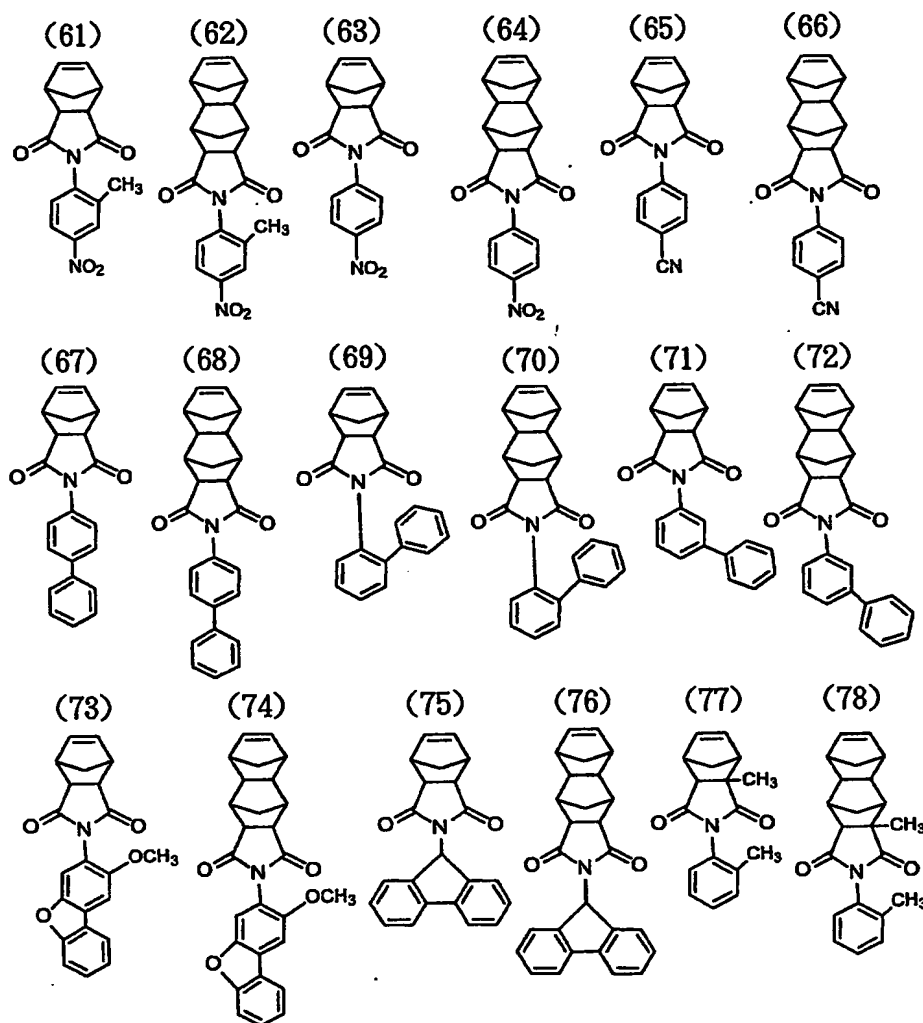
[化6]



[化7]



[化8]



本発明のノルボルネン開環重合体は、上記構造単位 (I) と共に、上記一般式 (II) で表される構造単位 (II) を有するものであってもよい。

上記一般式 (II) において、 t および u はそれぞれ独立に 0 または正の整数、好ましくは t が 0 または 1、 u が 0 ~ 3 の整数であり、 X^2 はエチレン基またはビニレン基である。

。

$R^4 \sim R^7$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換または非置換の炭素数が 1 ~ 30 の炭化水素基；または極性基であり、 R^4 と R^5 または R^6 と R^7 は一

体化して2価の炭化水素基を形成してもよく、また、 R^4 または R^5 と R^6 または R^7 とは相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。これらの原子または基の具体例としては、一般式 (I) における R^1 および R^2 並びに一般式 (I-1) および一般式 (I-2) における $R^{11} \sim R^{27}$ として例示したものと同様のものが挙げられる。

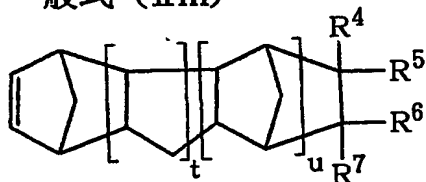
このような構造単位 (II) としては、耐熱性、溶解性および他素材との密着性・接着性等のバランスが良好な共重合体を得られる点で、一般式 (II) において、 $R^4 \sim R^7$ のうち少なくとも1つが $-(CH_2)_k COOR^{29}$ で表されるカルボン酸エステル基（ここで、 R^{29} は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 k は0～10の整数である。）であるものが好ましい。

ここで、上記の R^{29} で示される炭素原子数1～20の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基が挙げられ、これらの中では、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましく、より好ましくは、メチル基である。

このような構造単位 (II) は、下記一般式 (IIm) で表されるノルボルネン系単量体（以下、「特定単量体 (II)」という。）を、特定単量体 (I) と開環共重合することによって得られる。

[化9]

一般式 (IIm)



〔一般式 (IIm) において、 t および u はそれぞれ独立に0または正の整数である。 $R^4 \sim R^7$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換または非置換の炭素数が1～30の炭化水素基；または極性基を示し、 R^4 と R^5 または R^6 と R^7 は一体化し

て2価の炭化水素基を形成してもよく、また、 R^4 または R^5 と R^6 または R^7 とは相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。]

このような特定単量体 (II) の具体例としては、

(79) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(80) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー-8-エン、

(81) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー-3-エン、

(82) ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{4,7}. 0^{2,10}. 0^{3,8}] ペンタデカー-5-エン、

(83) ヘプタシクロ [13. 2. 1. 1^{3,13}. 1^{6,9}. 0^{2,14}. 0^{4,12}. 0^{5,10}] イコサン-7-エン、

(84) 5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(85) 5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(86) 5-ノルマルヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(87) 5-イソプロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(88) 5-ノルマルオクチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(89) 5-ノルマルデシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(90) 5-シクロヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(91) 5-(3-シクロヘキセニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(92) 5-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(93) 8-エチリデントetraシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー-3-エン

、
(94) 8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー-3-エン、

(95) 5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(96) 5-シアノ-5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(97) 5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(98) 5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

、
(99) 5-エトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(100) 8-シアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー-3-エン、

(101) 8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(102) 8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(103) 8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(104) 8-ノルマルプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(105) 8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(106) 8-メチル-8-シアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(107) 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(108) 8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(109) 8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(110) 8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(111) 8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(112) 8-フェノキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(113) 8-(1-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(114) 8-(2-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(115) 8-(4-フェニルフェノキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

⁵. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(116) 8-メチル-8-フェノキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}.

1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(117) 8-メチル-8-(1-ナフトキシ) カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0.

1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(118) 8-メチル-8-(2-ナフトキシ) カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0.

1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(119) 8-メチル-8-(4-フェニルフェノキシ) カルボニルテトラシクロ [4.

4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、

(120) 5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(121) 5-(1-ナフチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(122) 5-(2-ナフチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(123) 5-(4-ビフェニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(124) 5-(2-ナフチル) -5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

、
(125) 5-(4-ビフェニル) -5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(126) 8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ドデセン、

(127) 5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

(128) 5-メトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(129) 5-ヒドロキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(130) 5-アミノメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(131) 5-クロロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(132) 5-トリメトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(133) 5-トリエトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(134) 5-トリ-n-プロポキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(135) 5-トリ-n-ブトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(136) 5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

(137) 5-フルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

- (138) 5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(139) 5-ペンタフルオロエチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(140) 5, 5-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(141) 5, 6-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(142) 5, 5-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(143) 5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(144) 5-メチル-5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(145) 5, 5, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(146) 5, 5, 6-トリス (フルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(147) 5, 5, 6, 6-テトラフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(148) 5, 5, 6, 6-テトラキス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(149) 5, 5-ジフルオロ-6, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(150) 5-フルオロ-5-ペンタフルオロエチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(151) 5-クロロ-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(152) 5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
(153) 8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、
(154) 8-フルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、
(155) 8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-

ー3ーエン、

(156) 8ーペンタフルオロエチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカー3ーエン、

(157) 8, 8ージフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカー3ーエン、

(158) 8, 9ージフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカー3ーエン、

(159) 8, 8ービス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカー3ーエン、

(160) 8, 9ービス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカー3ーエン、

(161) 8ーメチルー8ートリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカー3ーエン、

(162) 8, 8, 9ートリフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカー3ーエン、

(163) 8, 8, 9ートリス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカー3ーエン、

(164) 8, 8, 9, 9ーテトラフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカー3ーエン、

(165) 8, 8, 9, 9ーテトラキス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカー3ーエン、

(166) 8, 8ージフルオロー9, 9ービス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカー3ーエン、

(167) 8, 9ージフルオロー8, 9ービス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカー3ーエン、

(168) 8, 8, 9ートリフルオロー9ートリフルオロメトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5} . 1^{7, 10}] ドデカー3ーエン、

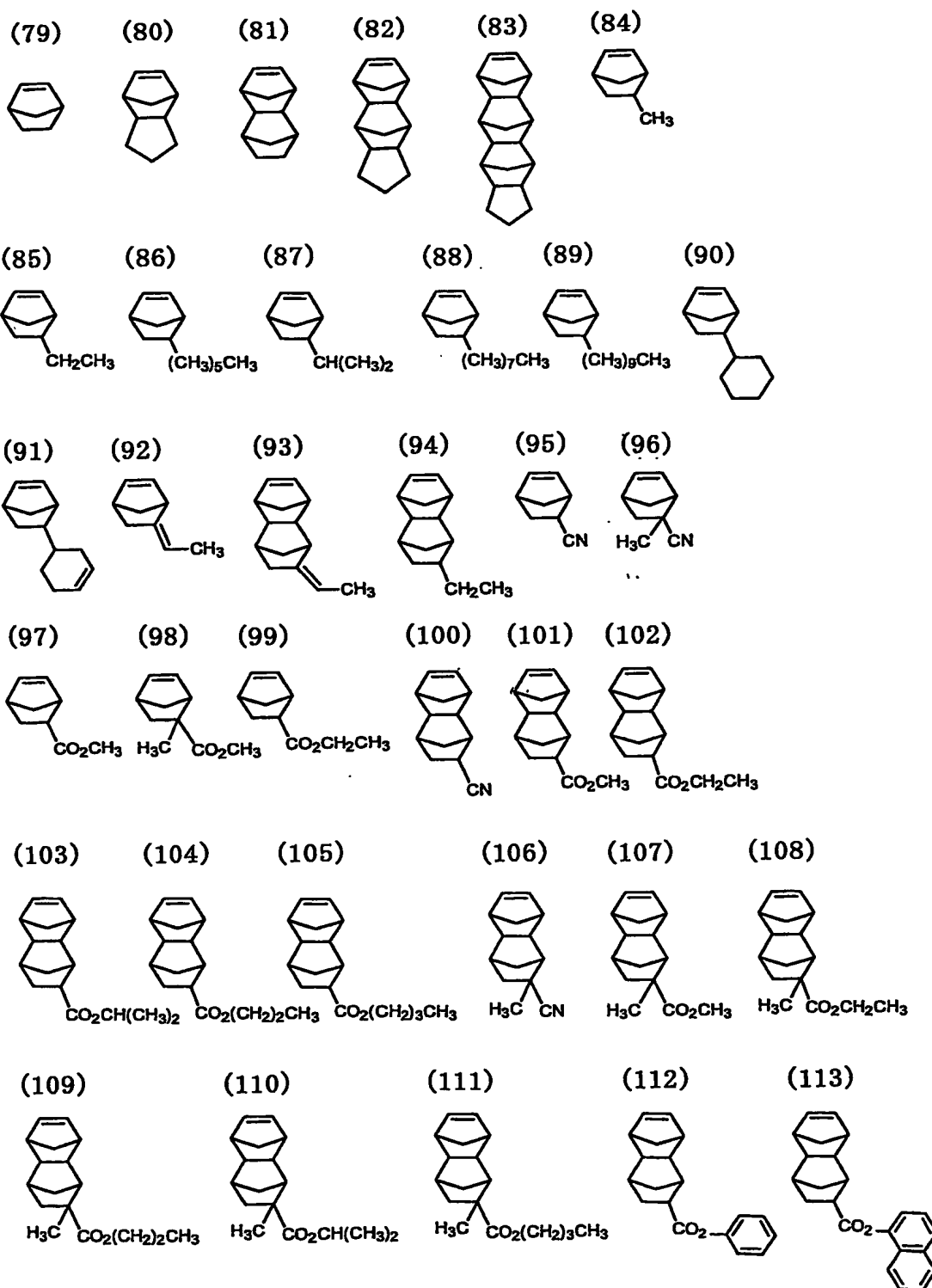
などを挙げることができる。

これらの化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる特定単量体 (II) として

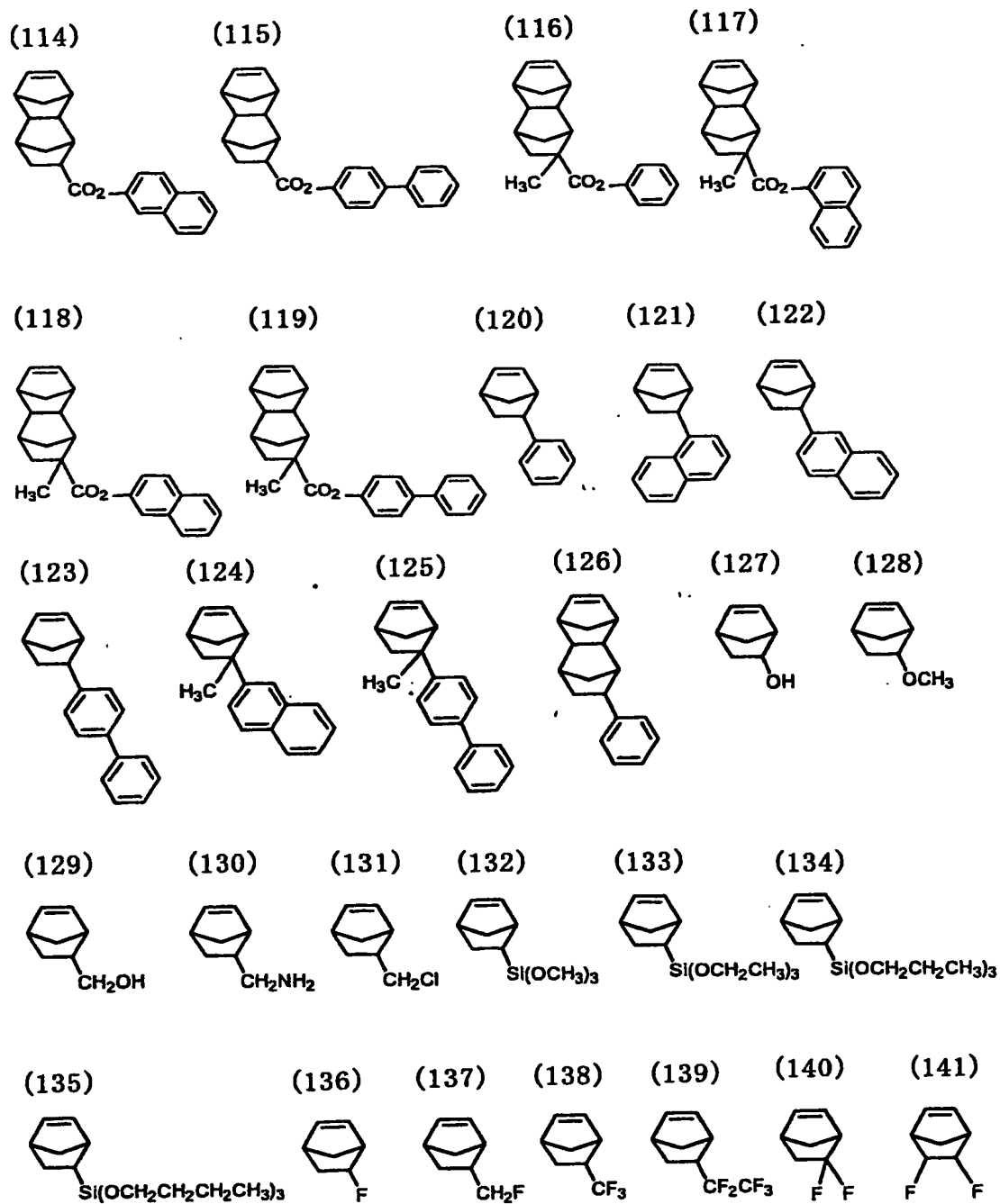
用いることができる。

上記（79）～（168）の化合物の構造式を以下に示す。

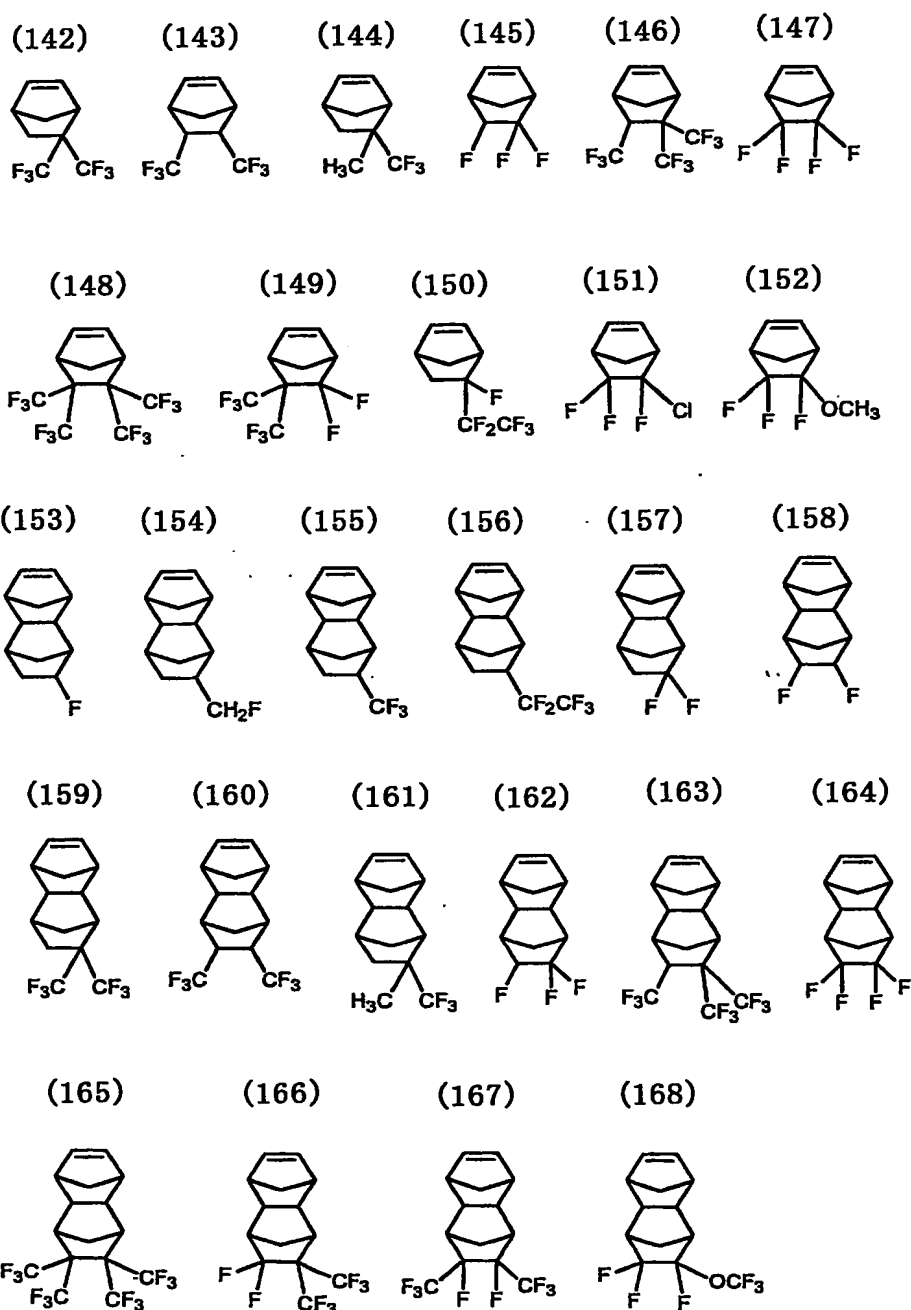
[化10]



[化11]



〔化12〕



これらの中では、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕ドデカ-3-エンが、その製造方法が容易である点で特に好ましい。

本発明のノルボルネン系開環重合体において、構造単位(II)を有する場合には、構造

単位 (II) の割合は、全構造単位中 98 モル%以下が好ましい。

また、構造単位 (I) と構造単位 (II) との比は、モル比で、通常 100 : 0 ~ 2 : 98、好ましくは 100 : 0 ~ 5 : 95、さらに好ましくは、100 : 0 ~ 10 : 90 である。

構造単位 (II) の割合が過大である場合には、透過光の波長が長波長になるに従って複屈折が大きくなるという複屈折に係る特異な波長依存性や低複屈折性が得られないことがある。

本発明のノルボルネン系開環重合体においては、構造単位 (I) のうち上記一般式 (I) における X^1 がエチレン基であるもの、および構造単位 (II) のうち上記一般式 (II) における X^2 がエチレン基であるものの合計の割合が、構造単位 (I) および構造単位 (II) の 90 モル%以上であることが好ましく、より好ましくは 95 モル%以上、さらに好ましくは 98 モル%以上である。この割合が過小である場合には、得られるノルボルネン系開環重合体は、耐熱性の低いものとなることがある。

更に、本発明のノルボルネン系開環重合体は、構造単位 (I) および構造単位 (II) 以外の構造単位 (以下、「他の構造単位」という。) を有するものであってもよい。

このような他の構造単位を得るための単量体としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン等の環状オレフィン、1, 4-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロドデカトリエン等の非共役環状ポリエンを用いることもできる。

さらに、本発明においては、特定単量体 (I)、特定単量体 (II) およびその他の単量体の開環重合を、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン、エチレン-非共役ジエン重合体、ノルボルネン系単量体の開環 (共) 重合の未水添物などの存在下で行ってもよい。

本発明のノルボルネン系開環重合体において、他の構造単位を有する場合には、構造単位 (I) の割合が全構造単位の 2 モル%以上であることが好ましく、より好ましくは 5 モル%以上、さらに好ましくは 10 モル%以上である。

構造単位 (I) の割合が過小である場合には、透過光の波長が長波長になるに従って複屈折が大きくなるという複屈折に係る特異な波長依存性や低複屈折性が得られないことがある。

本発明のノルボルネン系開環重合体は、ウッペローデ型粘度計で測定される対数粘度 (η_{inh}) が、通常0.2~5.0、好ましくは0.3~4.0、さらに好ましくは0.35~2.0である。

また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC: テトラヒドロフラン溶媒) によって測定されるポリスチレン換算数平均分子量 (M_n) が、通常1000~50万、好ましくは2000~30万、さらに好ましくは5000~30万であり、同重量平均分子量 (M_w) が、通常5000~200万、好ましくは1万~100万、さらに好ましくは1.5万~50万である。

上記対数粘度 (η_{inh}) が0.2未満である場合、上記数平均分子量 (M_n) が1000未満である場合あるいは上記重量平均分子量 (M_w) が5000未満である場合には、当該ノルボルネン系開環重合体は、その強度が著しく低いものとなることがある。一方、対数粘度 (η_{inh}) が5.0を超える場合、上記数平均分子量 (M_n) が50万を超える場合あるいは上記重量平均分子量 (M_w) が200万を超える場合には、当該ノルボルネン系開環重合体の熔融粘度あるいは溶液粘度が高くなりすぎて、所望の成形品を得ることが困難になることがある。

本発明のノルボルネン系開環重合体には、公知の各種添加剤を添加することができる。

具体的には、トリエチレングリコールービス [3- (3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールービス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 4-ビス- (n-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2-チオージエチレンビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド、3, 5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-4-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンなどのフェノール系またはヒドロキノン系酸化防止剤、トリス (4-メトキシ-3, 5-ジフェニル) フォスファイト、トリス (ノニルフェニル)

フォスファイト、トリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスファイトなどのリン系酸化防止剤を用いることができ、これらの酸化防止剤の1種または2種以上を添加することにより、ノルボルネン系開環重合体の酸化安定性を向上することができる。

また、2，4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2，2，-メチレンビス〔4-（1，1，3，3-テトラメチルブチル）-6-〔（2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェノール〕〕やヒンダードアミン系、ベンゾエート系などの紫外線吸収剤を用いることができ、これらの紫外線吸収剤1種または2種以上を添加することにより、耐光性を向上することができる。

また、加工性を向上させる目的で滑剤などの添加剤を添加することもできる。

本発明のノルボルネン系開環重合体は、特定単量体（I）を開環重合することにより、または特定単量体（I）と必要に応じて用いられる特定単量体（II）およびその他の単量体とを開環共重合することにより、或いはこれらの単量体を開環（共）重合した後さらに水素添加することにより、製造することができる。

〔開環重合触媒〕

本発明に用いられる開環重合用の触媒としては、Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization（K. J. IVIN, J. C. MOL, Academic Press 1997）に記載されている触媒であり、例えば、下記のメタセシス重合触媒が用いられる。すなわち、（a）W、Mo、Re およびV、Tiの化合物から選ばれた少なくとも1種と、（b）Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Cd、Hg、B、Al、Si、Sn、Pbなどの化合物であって、少なくとも1つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒である。この場合に触媒の活性を高めるために、後述の添加剤（c）が添加されたものであってもよい。また、その他の触媒として（d）助触媒を用いない周期表第4族～8族遷移金属-カルベン錯体やメタラシクロブテン錯体などからなるメタセシス触媒が挙げられる。

（a）成分として適当なW、Mo、Re、VおよびTiの化合物の代表例としては、 WCl_6 、 $MoCl_5$ 、 $ReOCl_3$ 、 $VOCl_3$ 、 $TiCl_4$ などの特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。

（b）成分として用いられる化合物の具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5$

)₃Al、(C₂H₅)₂AlCl、(C₂H₅)_{1.5}AlCl_{1.5}、(C₂H₅)AlCl₂、メチルアルモキサン、LiHなどの特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。

(c) 成分である添加剤の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などを好適に用いることができるが、更に特開平1-240517号公報に示される化合物を使用することができる。

(d) 成分の代表例としては、W(=N-2, 6-C₆H₃¹Pr₂)(=CH⁺Bu)(O⁺Bu)₂、Mo(=N-2, 6-C₆H₃¹Pr₂)(=CH⁺Bu)(O⁺Bu)₂、Ru(=CHCH=CPh₂)(PPh₃)₂Cl₂、Ru(=CHPh)(PC₆H₁₁)₂Cl₂などが挙げられる。

メタセシス触媒の使用量としては、上記(a)成分と、特定単量体(I)および特定単量体(II)の合計との割合が、モル比で1:500~1:500000となる範囲、好ましくは1:1000~1:100000となる範囲とされる。

(a)成分と(b)成分との割合は、金属原子比で「(a)成分:(b)成分」が1:1~1:100、好ましくは1:2~1:50の範囲とされる。(a)成分と(c)成分との割合は、モル比で「(c)成分:(a)成分」が0.005:1~15:1、好ましくは0.05:1~10:1の範囲とされる。また、触媒(d)の使用量は、(d)成分と、特定単量体(I)および特定単量体(II)の合計との割合が、モル比で1:30~1:100000となる範囲、好ましくは1:50~1:50000となる範囲とされる。

[分子量調節剤]

開環重合体の分子量の調節は重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節することが好ましい。ここに、好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどのα-オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

分子量調節剤の使用量としては、開環(共)重合反応に供される特定単量体(I)および特定単量体(II)の合計1モルに対して0.005~1.0モル、好ましくは0.02

～0.5モルとされる。

〔開環重合反応用溶媒〕

開環重合反応において用いられる溶媒（単量体、メタセシス触媒および分子量調節剤を溶解する溶媒）の具体例としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素；クロロブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化アルカン；アリールなどの化合物；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*s*o*-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類を挙げることができる。これらは単独であるいは混合して用いることができる。これらの中では、芳香族炭化水素が好ましい。

溶媒の使用量としては、重量比で「溶媒：単量体」が通常1：1～30：1となる量とされ、好ましくは1：1～20：1となる量とされる。

上記の開環重合により得られるノルボルネン系開環重合体は、一般式（I）におけるX¹ および一般式（II）におけるX² がいずれもビニレン基である構造単位（I）および構造単位（II）を有するものであり、そのまま各種用途に使用することができるが、耐熱安定性の観点から、当該開環重合体の一部または全部のビニレン基が水素添加されてエチレン基に転換された水素添加物とすることが好ましい。このような水素添加物においては、特定単量体（I）および単量体（II）に基づく側鎖の芳香環が実質的に水素添加されていないことが好ましい。

また、ビニレン基に対する水素添加率は、90%以上であることが好ましく、より好ましくは95%以上、さらに好ましくは98%以上であり、水素添加率が高いほど、熱による着色や劣化が抑制されて好ましい。

水素添加反応は、特定単量体（I）および特定単量体（II）に基づく側鎖の芳香環が実質的に水素添加されない条件で行われる必要がある。通常は、開環重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガスを0～200℃、好ましくは20～180℃で作用させることによって行われる。

水素添加触媒としては、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒を用いることができる。不均一系触媒の具体例としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒の具体例としては、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。

これらの水素添加触媒は、特定単量体（I）および特定単量体（II）に基づく側鎖の芳香環が実質的に水素添加されないようにするために、その添加量を調整することが必要であるが、通常、重量比で「開環重合体：水素添加触媒」が $1 : 1 \times 10^{-6} \sim 1 : 2$ となる割合で使用される。

本発明のノルボルネン系開環重合体は、複屈折について特異な波長依存性を示し、低複屈折性を有すると共に、高い耐熱性および高い透明性を有するものであるため、光学部品や電気電子材料などの分野において有用であり、具体的には、ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ（F θ レンズ、ピックアップレンズ、レーザープリンター用レンズ、カメラ用レンズ等）、眼鏡レンズ、光学フィルム（ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、透明導電フィルム、波長板、光ピックアップフィルム等）、液晶配向膜、光学シート、光ファイバー、導光板、光拡散板、光カード、光ミラー、IC、LSI、LEDなどの半導体の封止材として有用である。

[実施例]

以下、本発明のノルボルネン系開環重合体の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

また、以下の実施例および比較例において、ガラス転移温度（ T_g ）、数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）および分子量分布（ M_w/M_n ）については、下記の方

法により測定した。

〔ガラス転移温度 (T_g)〕

セイコーインスツルメンツ社製示差走査熱量計を用いて、昇温速度を毎分20℃、窒素気流下で測定を行った。

数平均分子量、重量平均分子量および分子量分布：

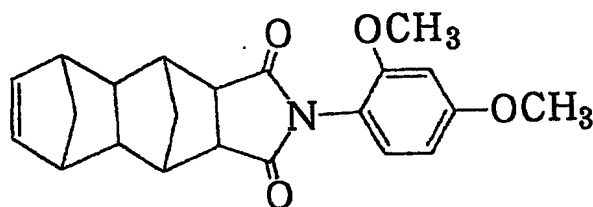
東ソー株式会社製「HLC-8020ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」により、溶媒としてテトラヒドロフランを用い、ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) および分子量分布 (M_w/M_n) を測定した。

〈参考例 (特定単量体 (I) の合成)〉

還流管を取り付けた1Lの3口フラスコ内に、下記構造式 (B) で表される6-オキサ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカー-12-エン-5, 7-ジオン30g (0.1303モル)、および2, 4-ジメトキシアニリン19.96g (0.1303モル) を仕込み、更に溶媒として酢酸300mLを添加した。この反応系を昇温すると当該反応系は均一な状態となり、この状態で、3時間還流を行った。次いで、反応系を放冷した後、エバポレーターによって酢酸の除去処理を行い、メタノールで再結晶して赤褐色固体44.96g (粗収率：94%) を得た。得られた結晶をメタノールで再結晶することにより、白色固体19.74g (収率：41%) を得た。この白色固体は、下記構造式 (A) で表される6-(2, 4-ジメトキシフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカー-12-エン-5, 7-ジオンであった。

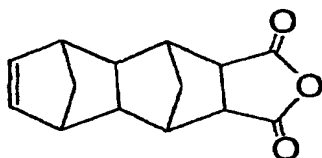
〔化13〕

構造式 (A)



[化14]

構造式 (B)



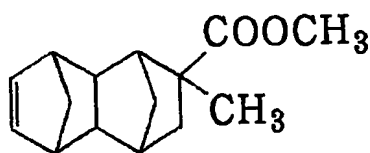
〈実施例1〉

特定単量体 (I) として上記構造式 (A) で表される 6-(2, 4-ジメトキシフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ[9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}]ペンタデカ-1, 2-エン-5, 7-ジオン 7.90 g (21.6 ミリモル)、特定単量体 (II) として下記構造式 (C) で表される 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン 5.01 g (21.6 ミリモル)、分子量調節剤として 1-ヘキセン 0.27 g、および溶媒としてトルエン 51.5 g を、窒素置換した反応容器に仕込み、80℃に加熱した。この反応系に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.6 モル/L) 0.13 mL、およびメタノール変性六塩化タングステンのトルエン溶液 (0.025 モル/L) 0.34 mL を加え、80℃で4時間反応させることにより、ノルボルネン系開環重合体を含む重合体溶液を得た。

得られたノルボルネン系開環重合体の重量平均分子量 (M_w) は 14.2×10^4 、数平均分子量 (M_n) は 3.38×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は 4.20 であった。

[化15]

構造式 (C)



得られた重合体溶液をオートクレーブに入れ、さらにトルエンを 300 g 加えた。次い

で、この反応系に、水添触媒として、モノマー仕込み量に対して2500ppmとなる量の $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ を添加し、水素ガス圧が9~10MPa、反応温度が160~165℃、反応条件が4時間の条件で水素添加反応を行った。反応が終了した後、得られた反応溶液を多量のメタノールに注ぎ、沈殿させることにより、水素添加されたノルボルネン系開環重合体を得た。このノルボルネン系開環重合体を「重合体(P1)」とする。

重合体(P1)の重量平均分子量(Mw)は 14.9×10^4 、数平均分子量(Mn)は 3.59×10^4 、分子量分布(Mw/Mn)は4.15、固有粘度(η_{inh})は0.74、ガラス転移温度(Tg)は221.4℃であった。

また、重合体(P1)における6-(2,4-ジメトキシフェニル)-6-アザペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]ペンタデカ-12-エン-5,7-ジオンに由来する構造単位(I)の割合が44モル%、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンに由来する構造単位(II)の割合が56モル%であった。

また、重合体(P1)を¹H-NMRにより分析した結果、オレフィン性二重結合に対する水素添加率は99%以上であり、また、芳香環の残存率は実質的に100%であった。重合体(P1)の¹H-NMRスペクトル図およびIRスペクトル図をそれぞれ図1および図2に示す。

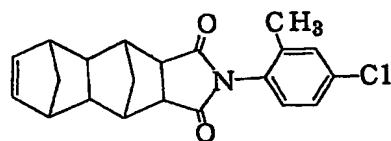
〈実施例2〉

特定単量体(I)として下記構造式(D)で表される6-(4-クロロ-2-メチルフェニル)-6-アザペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]ペンタデカ-12-エン-5,7-ジオン5.00g(15.0ミリモル)、特定単量体(II)として上記構造式(C)で表される8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン3.48g(15.0ミリモル)、分子量調節剤として1-ヘキセン0.19g、および溶剤としてトルエン66gを窒素置換した反応容器に仕込み、100℃に加熱した。この反応系に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液(0.6モル/L)0.16mL、およびメタノール変性六塩化タングステンのトルエン溶液(0.025モル/L)0.44mLを加え、80℃で4時間反応させることにより、ノルボルネン系開環重合体を含む重合体溶液を得た。

得られたノルボルネン系開環重合体の重量平均分子量 (M_w) は 10.7×10^4 、数平均分子量 (M_n) は 3.49×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は 3.07 であった。

[化16]

構造式 (D)



得られたノルボルネン系開環重合体について、実施例 1 と同様にして水素添加反応を行うことにより、水素添加されたノルボルネン系開環重合体を得た。このノルボルネン系開環重合体を「重合体 (P2)」とする。

重合体 (P2) の重量平均分子量 (M_w) は 10.3×10^4 、数平均分子量 (M_n) は 3.50×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.94、固有粘度 (η_{inh}) は 0.58、ガラス転移温度 (T_g) は 215.0°C であった。

また、重合体 (P2) における 6-(4-クロロ-2-メチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]ペンタデカ-12-エン-5,7-ジオンに由来する構造単位 (I) の割合が 37.2 モル%、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンに由来する構造単位 (II) の割合が 62.8 モル% であった。

また、重合体 (P2) を $^1\text{H-NMR}$ により分析した結果、オレフィン性二重結合に対する水素添加率は 99% 以上であり、また、芳香環の残存率は実質的に 100% であった。重合体 (P2) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図および IR スペクトル図をそれぞれ図 3 および図 4 に示す。

〈実施例 3〉

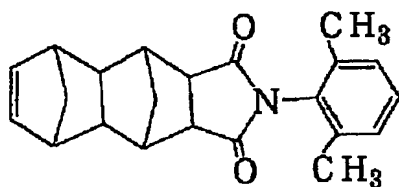
特定単量体 (I) として下記構造式 (E) で表される 6-(2,6-ジメチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]ペンタデカ-12-エン-5,7-ジオン 5.00 g (14.1 ミリモル)、特定単量体 (II) として上記

構造式 (C) で表される 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー 3-エン 3. 28 g (14. 1 ミリモル)、分子量調節剤として 1-ヘキセン 0. 20 g、および溶媒として トルエン 34 g を窒素置換した反応容器に仕込み、80℃に加熱した。この反応系に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0. 6 モル/L) 0. 07 mL、およびメタノール変性六塩化タングステンのトルエン溶液 (0. 025 モル/L) 0. 24 mL を加え、80℃で 0. 5 時間反応させることにより、ノルボルネン系開環重合体を含む重合体溶液を得た。

得られたノルボルネン系開環重合体の重量平均分子量 (M_w) は、 $26. 3 \times 10^4$ 、数平均分子量 (M_n) は、 $3. 35 \times 10^4$ 、分子量分布 (M_w/M_n) は、7. 86 であった。

[化 17]

構造式 (E)



得られたノルボルネン系開環重合体について、実施例 1 と同様にして水素添加反応を行うことにより、水素添加されたノルボルネン系開環重合体を得た。このノルボルネン系開環重合体を「重合体 (P3)」とする。

重合体 (P3) の重量平均分子量 (M_w) は $26. 0 \times 10^4$ 、数平均分子量 (M_n) は $4. 50 \times 10^4$ 、分子量分布 (M_w/M_n) は 5. 78、固有粘度 (η_{inh}) は 1. 12、ガラス転移温度 (T_g) は 205. 1℃であった。

また、重合体 (P3) における 6-(2, 6-ジメチルフェニル)-6-アザーペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカー 12-エン-5, 7-ジオンに由来する構造単位 (I) の割合が 34. 7 モル%、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー 3-エンに由来する構造単位 (II) の割合が 65. 3 モル%であった。

また、重合体 (P 3) を $^1\text{H-NMR}$ により分析した結果、オレフィン性二重結合に対する水素添加率は 99% 以上であり、また、芳香環の残存率は実質的に 100% であった。重合体 (P 3) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図および IR スペクトル図をそれぞれ図 5 および図 6 に示す。

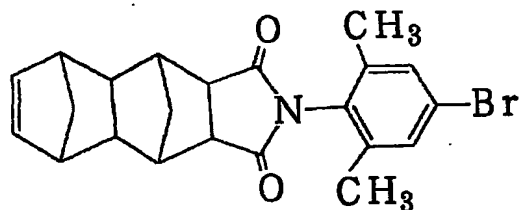
〈実施例 4〉

特定単量体 (I) として下記構造式 (F) で表される 6-(4-ブromo-2,6-ジメチルフェニル)-6-アザペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]ペンタデカー-12-エン-5,7-ジオン 5.00 g (12.1 ミリモル)、特定単量体 (II) として上記構造式 (C) で表される 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカー-3-エン 2.80 g (12.1 ミリモル)、分子量調節剤として 1-ヘキセン 0.15 g、および溶媒としてトルエン 31.2 g を窒素置換した反応容器に仕込み、80℃ に加熱した。この反応系に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.6 モル/L) 0.12 mL、およびメタノール変性六塩化タングステンのトルエン溶液 (0.025 モル/L) 0.39 mL を加え、80℃ で 3 時間反応させることにより、ノルボルネン系開環重合体を含む重合体溶液を得た。

得られたノルボルネン系開環重合体の重量平均分子量 (M_w) は、 11.2×10^4 、数平均分子量 (M_n) は、 5.77×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は、1.94 であった。

[化 18]

構造式 (F)



得られたノルボルネン系開環重合体について、実施例 1 と同様にして水素添加反応を行うことにより、水素添加されたノルボルネン系開環重合体を得た。このノルボルネン系開

環重合体を「重合体 (P 4)」とする。

重合体 (P 4) の重量平均分子量 (M_w) は 10.1×10^4 、数平均分子量 (M_n) は 4.41×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.29、固有粘度 (η_{inh}) は 0.56、ガラス転移温度 (T_g) は 225.3°C であった。

また、重合体 (P 4) における 6-(4-ブromo-2, 6-ジメチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオンに由来する構造単位 (I) の割合が 36.6 モル%、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-3-エンに由来する構造単位 (II) の割合が 63.4 モル% であった。

また、重合体 (P 4) を $^1\text{H-NMR}$ により分析した結果、オレフィン性二重結合に対する水素添加率は 99% 以上であり、また、芳香環の残存率は実質的に 100% であった。重合体 (P 4) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図および IR スペクトル図をそれぞれ図 7 および図 8 に示す。

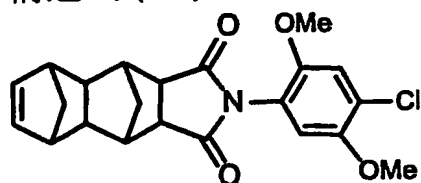
〈実施例 5〉

特定単量体 (I) として下記構造式 (G) で表される 6-(4-クロロ-2, 5-ジメトキシフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオン 8.62 g (21.6 ミリモル)、特定単量体 (II) として上記構造式 (C) で表される 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-3-エン 5.00 g (21.6 ミリモル)、分子量調節剤として 1-ヘキセン 0.27 g、および溶媒としてトルエン 31.3 g を窒素置換した反応容器に仕込み、 80°C に加熱した。この反応系に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.6 モル/L) 0.11 mL、およびメタノール変性六塩化タングステンのトルエン溶液 (0.025 モル/L) 0.35 mL を加え、 80°C で 4 時間反応させることにより、ノルボルネン系開環重合体を含む重合体溶液を得た。

得られたノルボルネン開環重合体の重量平均分子量 (M_w) は、 15.8×10^4 、数平均分子量 (M_n) は、 3.35×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は、4.73 であった。

[化19]

構造式(G)



得られたノルボルネン系開環重合体について、実施例1と同様にして水素添加反応を行うことにより、水素添加されたノルボルネン系開環重合体を得た。このノルボルネン系開環重合体を「重合体(P5)」とする。

重合体(P5)の重量平均分子量(M_w)は 11.8×10^4 、数平均分子量(M_n)は 3.69×10^4 、分子量分布(M_w/M_n)は3.18、固有粘度(η_{inh})は0.50、ガラス転移温度(T_g)は 215.0°C であった。

また、重合体(P5)における6-(4-クロロ-2,5-ジメトキシフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]ペンタデカ-12-エン-5,7-ジオンに由来する構造単位(I)の割合が41.6モル%、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンに由来する構造単位(II)の割合が58.4モル%であった。

また、重合体(P5)を $^1\text{H-NMR}$ により分析した結果、オレフィン性二重結合に対する水素添加率は99%以上であり、また、芳香環の残存率は実質的に100%であった。重合体(P5)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図およびIRスペクトル図をそれぞれ図9および図10に示す。

〈実施例6〉

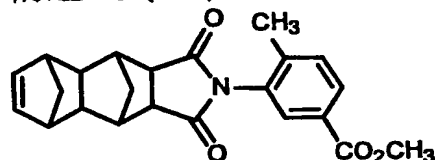
特定単量体(I)として下記構造式(H)で表される6-(2-メチル-5-メトキシカルボニルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]ペンタデカ-12-エン-5,7-ジオン5.00g(12.1ミリモル)、特定単量体(II)として上記構造式(C)で表される8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラ

シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-3-エン 8. 13 g (12. 1ミリモル)、分子量調節剤として1-ヘキセン 0. 27 g、および溶媒としてトルエン 120. 8 gを窒素置換した反応容器に仕込み、80℃に加熱した。この反応系に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0. 6モル/L) 0. 11 mL、およびメタノール変性六塩化タングステンのトルエン溶液 (0. 025モル/L) 0. 34 mLを加え、80℃で4時間反応させることにより、ノルボルネン系開環重合体を含む重合体溶液を得た。

得られたノルボルネン系開環重合体の重量平均分子量 (Mw) は、 20.0×10^4 、数平均分子量 (Mn) は、 2.31×10^4 、分子量分布 (Mw/Mn) は、8. 66であった。

[化20]

構造式 (H)



得られたノルボルネン系開環重合体について、実施例1と同様にして水素添加反応を行うことにより、水素添加されたノルボルネン系開環重合体を得た。このノルボルネン系開環重合体を「重合体 (P6)」とする。

重合体 (P6) の重量平均分子量 (Mw) は 26.5×10^4 、数平均分子量 (Mn) は 4.21×10^4 、分子量分布 (Mw/Mn) は 6. 30、固有粘度 (η_{inh}) は 0. 97、ガラス転移温度 (T_g) は 211. 6℃であった。

また、重合体 (P6) における 6-(2-メチル-5-メトキシカルボニルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] ペンタデカ-12-エン-5, 7-ジオンに由来する構造単位 (I) の割合が 44. 1モル%、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-3-エン

に由来する構造単位 (II) の割合が 55.9 モル%であった。

また、重合体 (P 6) を $^1\text{H-NMR}$ により分析した結果、オレフィン性二重結合に対する水素添加率は 99% 以上であり、また、芳香環の残存率は実質的に 100% であった。重合体 (P 6) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図および IR スペクトル図をそれぞれ図 11 および図 12 に示す。

〈比較例 1〉

単量体として上記構造式 (C) で表される 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカ-3-エン 50 g、分子量調節剤として 1-ヘキセン 3.6 g、および溶媒としてトルエン 100 g を窒素置換した反応容器に仕込み、80℃ に加熱した。この反応系に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.6 モル/L) 0.09 mL、およびメタノール変性六塩化タングステンのトルエン溶液 (0.025 モル/L) 0.29 mL を加え、80℃ で 3 時間反応させることにより、ノルボルネン系開環重合体を含む重合体溶液を得た。

得られたノルボルネン系開環重合体について、実施例 1 と同様にして水素添加反応を行うことにより、水素添加されたノルボルネン系開環重合体を得た。このノルボルネン系開環重合体を「重合体 (P 7)」とする。

重合体 (P 7) の重量平均分子量 (M_w) は 5.6×10^4 、数平均分子量 (M_n) は 1.75×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は 3.2、ガラス転移温度 (T_g) は 167℃ であった。

また、重合体 (P 7) を $^1\text{H-NMR}$ により分析した結果、オレフィン性二重結合に対する水素添加率は 99% 以上であった。

〈評価〉

実施例 1-6 及び比較例 1 で得られた重合体 (P 1) ~ 重合体 (P 7) の各々をトルエンあるいは塩化メチレンに溶解することにより溶剤キャスト用の溶液を調製した。これらの溶液をガラス板上に注ぎ、これを乾燥処理することにより、厚みが 200 μm 、残留溶媒が 0.5~0.8% の無色透明なフィルムを作製した。

得られたフィルムの各々を、下記表 1 に示す倍率で一軸延伸することにより延伸フィルムを作製した。延伸処理温度は、フィルムを形成する重合体のガラス転移温度を T_g としたとき、 $T_g + 10^\circ\text{C}$ となる温度である。

そして、得られた延伸フィルムの各々について、王子計測社製の自動複屈折計「KOBRA 21DH」を用い、複屈折 Δn ($\Delta n = n_x - n_y$, n_x : 延伸方向の屈折率, n_y : 延伸方向に対して垂直方向の屈折率) を測定した。測定波長 550 nm における複屈折値を表 1 に示す。

〔表 1〕

	ガラス転移温度 (°C)	延伸倍率 (倍)	複屈折 Δn (550nm)
実施例 1	221.4	1.7	5.0×10^{-4}
実施例 2	215.0	1.7	12.0×10^{-4}
実施例 3	205.1	1.4	6.4×10^{-4}
実施例 4	225.3	2.0	-0.3×10^{-4}
実施例 5	215.0	1.7	5.5×10^{-4}
実施例 6	211.6	1.7	9.3×10^{-4}
比較例 1	167.0	1.7	31.4×10^{-4}

表 1 から明らかなように、実施例 1～実施例 6 に係る重合体 (P1)～(P6) よりなる延伸フィルムは、比較例 1 に係る重合体 (P7) よりなる延伸フィルムに比較して、いずれも複屈折が低いものであることが確認され、特に実施例 4 に係る重合体 (P4) よりなる延伸フィルムは、複屈折がほとんどないものであった。

また、実施例 1 に係る重合体 (P1) よりなる延伸フィルム及び比較例 1 に係る重合体 (P7) よりなる延伸フィルムについて、王子計測社製の自動複屈折計「KOBRA 21DH」を用い、レターデーション ($R_e = \Delta n \times d$, d : フィルムの厚み) の測定を行い、波長 550 nm におけるレターデーション R_{e550} に対する各波長のレターデーション R_e の比 R_e / R_{e550} の値を求めた。結果を図 13 に示す。

図 13 の結果から明らかなように、実施例 1 に係る重合体 (P1) よりなる延伸フィルムは、透過光の波長が長波長になるに従って比 R_e / R_{e550} の値が大きくなり、複屈折の波長依存性が高く、特異なものであることが確認された。

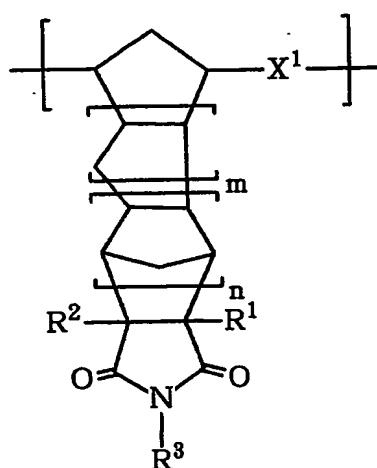
これに対して比較例1に係る重合体（P7）よりなる延伸フィルムは、比 R_e/R_{e50} の値が透過光の波長に関わらずほぼ一定の値であった。

請 求 の 範 囲

1. 下記一般式 (I) で表される構造単位 (I) を有することを特徴とするノルボルネン系開環重合体。

[化1]

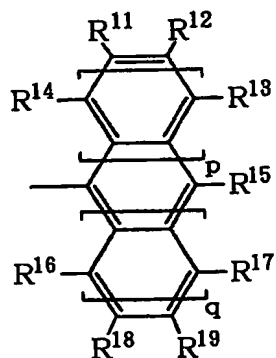
一般式 (I)



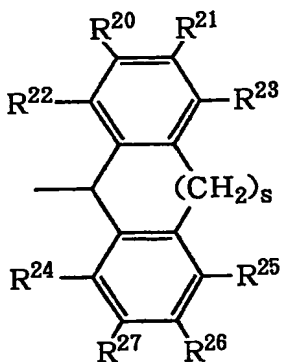
〔一般式 (I) において、 m および n は、それぞれ独立に 0～2 の整数であり、 X^1 は、エチレン基またはビニレン基を示し、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子または置換若しくは非置換の炭素数が 1～30 の炭化水素基を示す。 R^3 は、下記一般式 (I-1) で表される基または下記一般式 (I-2) で表される基を示す。〕

[化2]

一般式 (I-1)



一般式 (I-2)

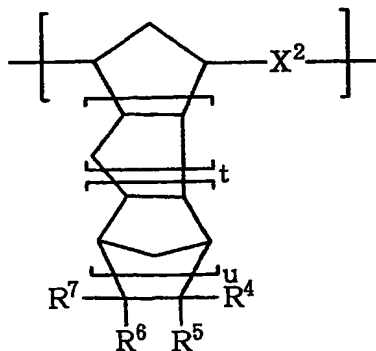


〔一般式 (I-1) および (I-2) において、 $R^{11} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換若しくは非置換の炭素数が 1～30 の炭化水素基；または極性基を示す。一般式 (I-1) において、 p および q は 0 または正の整数であり、 $p = q = 0$ のとき、 R^{12} と R^{15} または R^{19} と R^{15} は相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。一般式 (I-2) において、 s は 0 または 1 以上の整数である。〕

2. 下記一般式 (II) で表される構造単位 (II) を有することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のノルボルネン系開環重合体。

[化3]

一般式 (II)



〔一般式 (II) において、 t および u はそれぞれ独立に 0 または正の整数であり、 X^2 はエチレン基またはビニレン基を示す。 $R^4 \sim R^7$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換または非置換の炭素数が 1～30 の炭化水素基；または極性基を示し、 R^4 と R^5 または R^6 と R^7 は一体化して 2 価の炭化水素基を形成してもよく、また、 R^4 または R^5 と R^6 または R^7 とは相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。〕

3. 構造単位 (II) の割合が全構造単位中の 98 モル%以下であることを特徴とする請求の範囲第 2 項に記載のノルボルネン系開環重合体。

4. 一般式 (I) における X^1 および一般式 (II) における X^2 の 90 モル%以上がエチレン基であることを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 3 項のいずれかに記載のノルボルネン系開環重合体。

5. 一般式 (I) において、 $m=0$ で、 $n=1$ である構造単位 (I) を有することを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 4 項のいずれかに記載のノルボルネン系開環重合体。

6. 一般式 (I-1) において、 $p=0$ で、 $q=0$ であり、かつ R^{11} および R^{18} の少なくとも一方が水素以外の置換基である構造単位 (I) を有することを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載のノルボルネン系開環重合体。

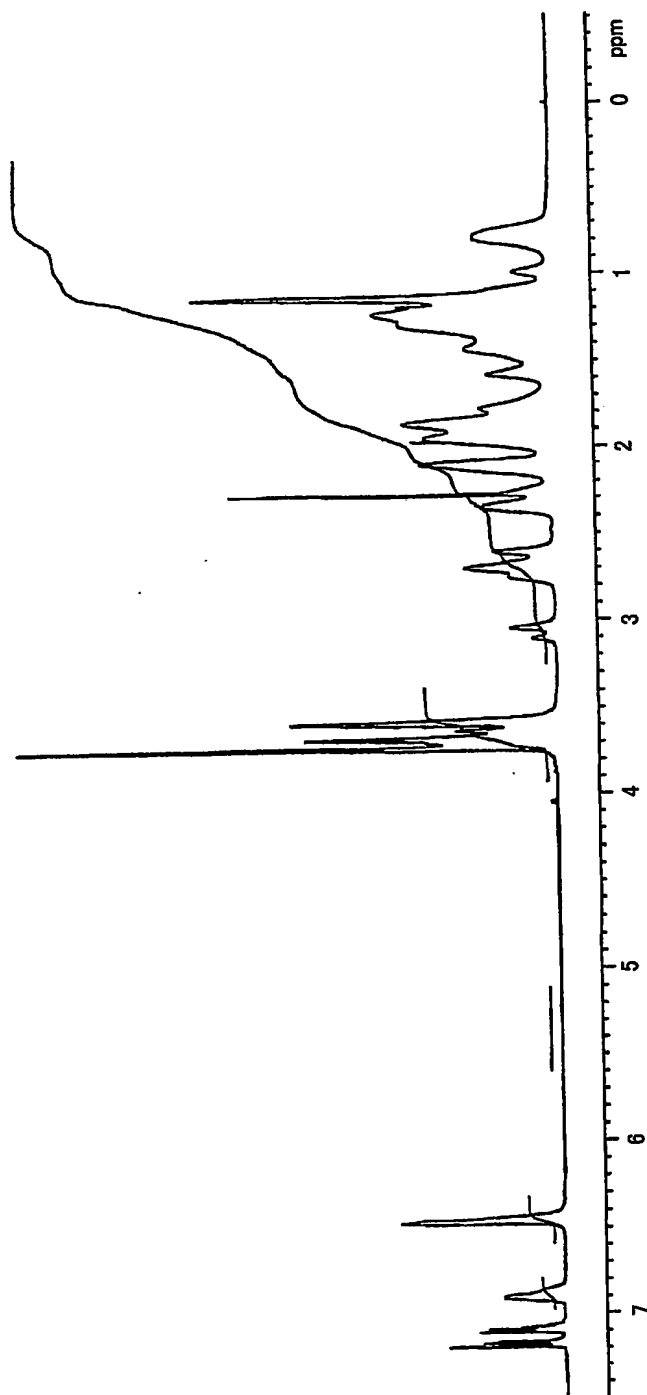
7. 一般式 (I-1) において、 $p=0$ で、 $q=0$ であり、かつ R^{11} および R^{18} の少なくとも一方が水素以外の置換基を有し、かつ R^{12} 、 R^{16} および R^{19} の少なくとも 1 つが水素以外の置換基である構造単位 (I) を有することを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載のノルボルネン系開環重合体。

8. 一般式 (I-1) において、 $p=0$ で、 $q=0$ であり、かつ R^{11} および R^{18} がそれぞれ水素以外の置換基である構造単位 (I) を有することを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載のノルボルネン系開環重合体。

1 / 13

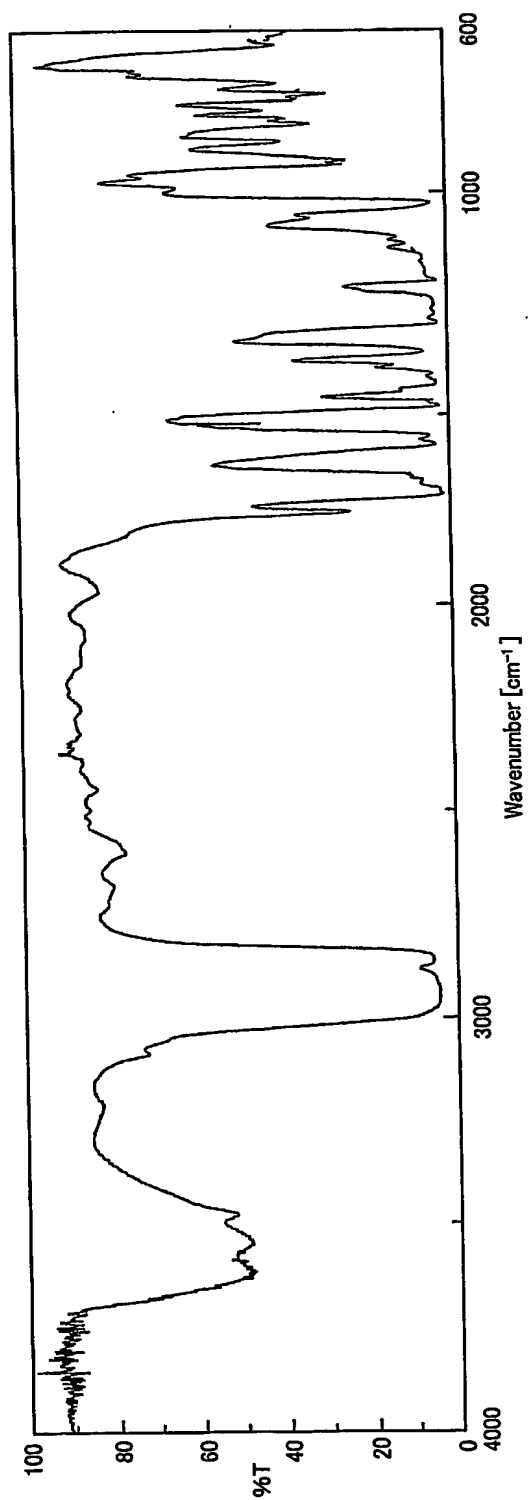
図 面

図 1



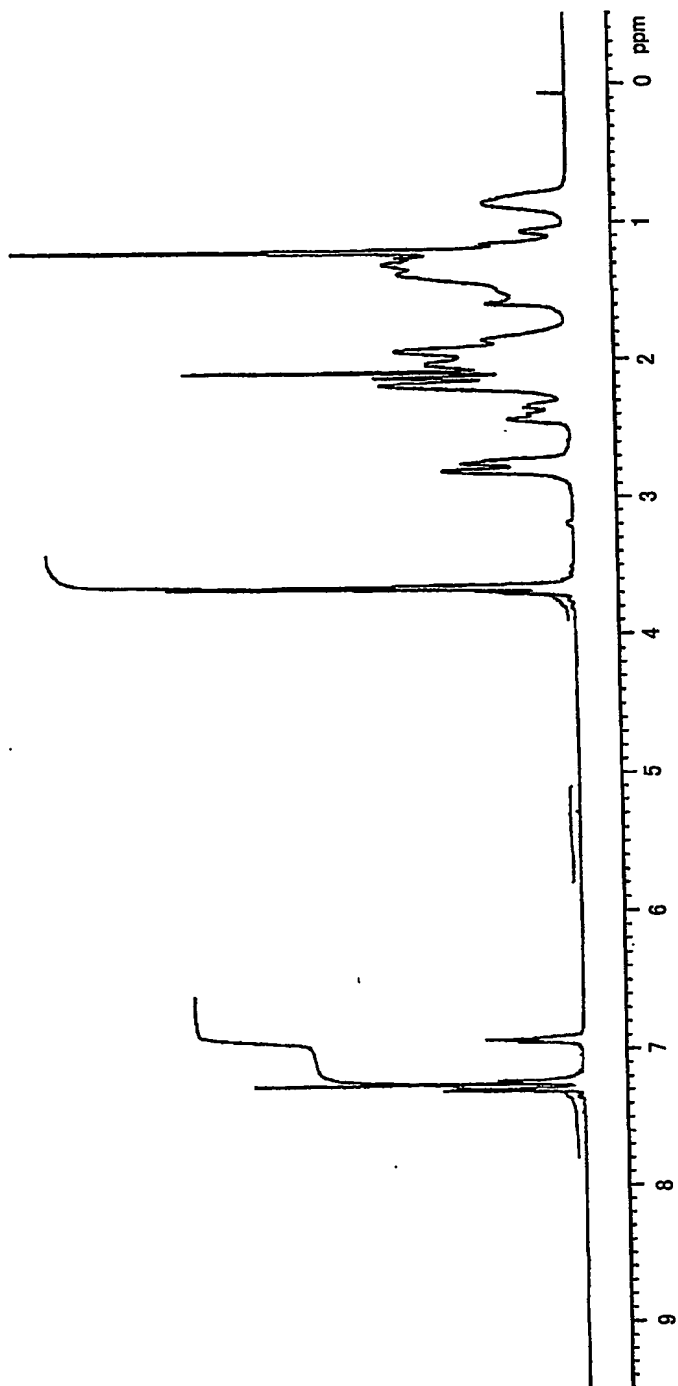
2 / 1 3

図 2



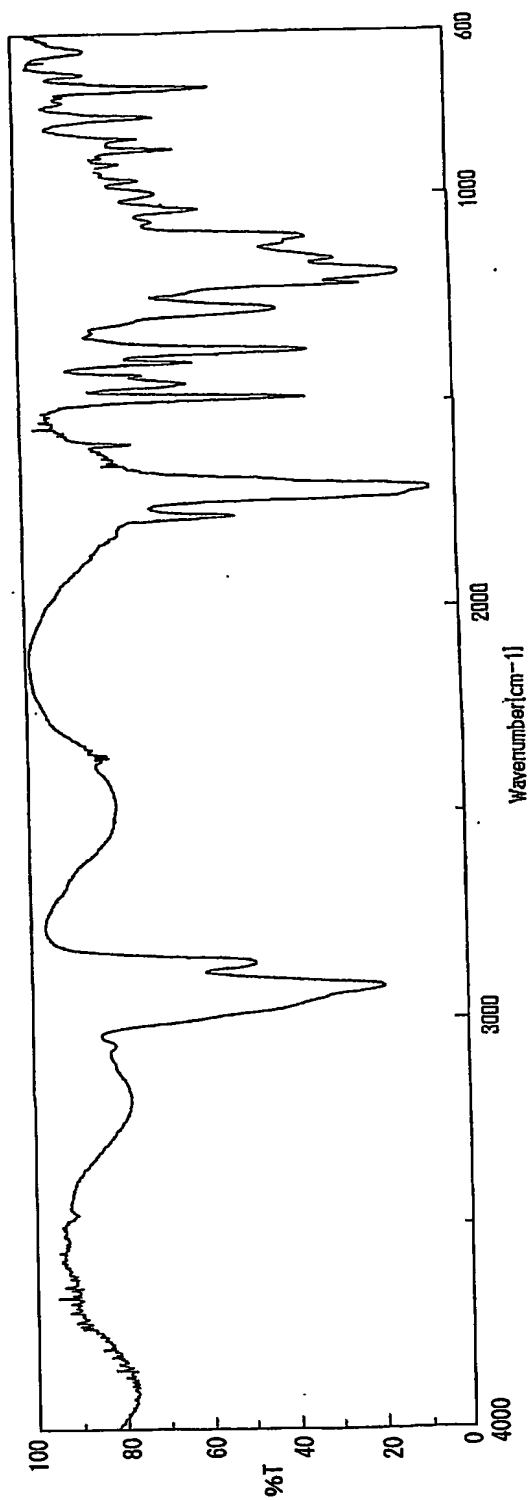
3 / 13

☒ 3



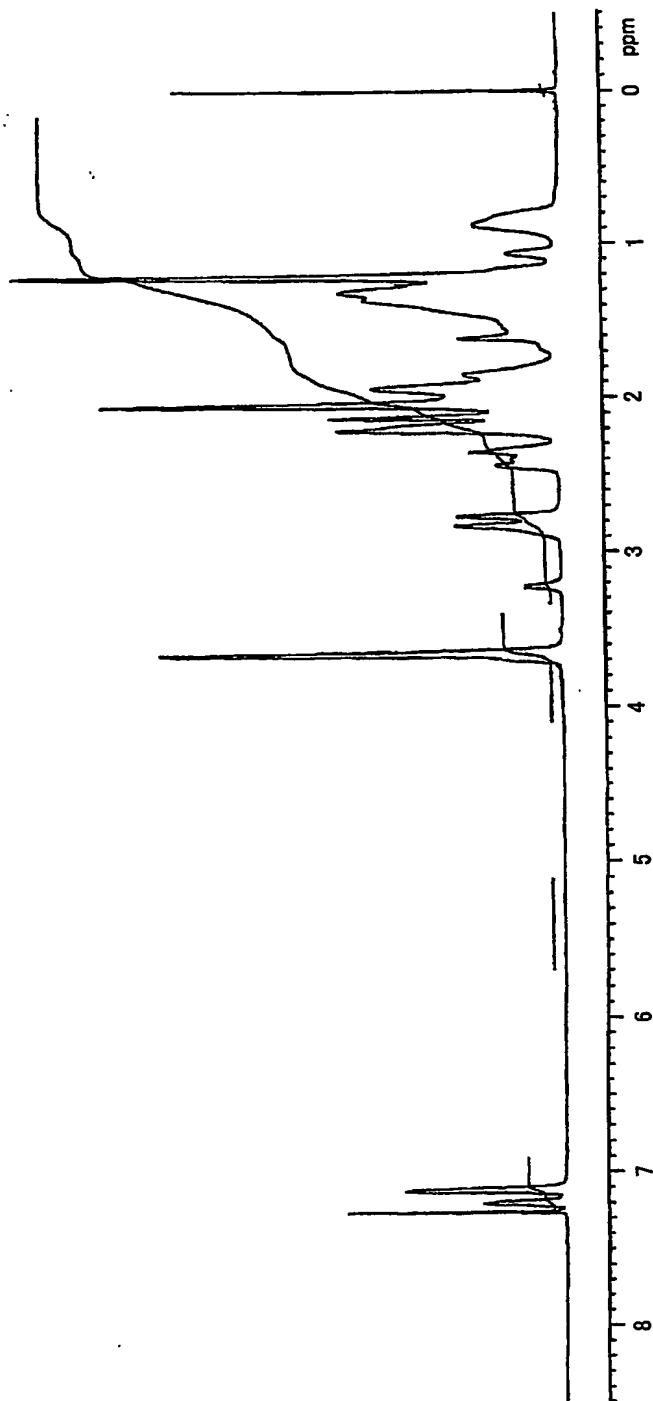
4 / 13

図 4



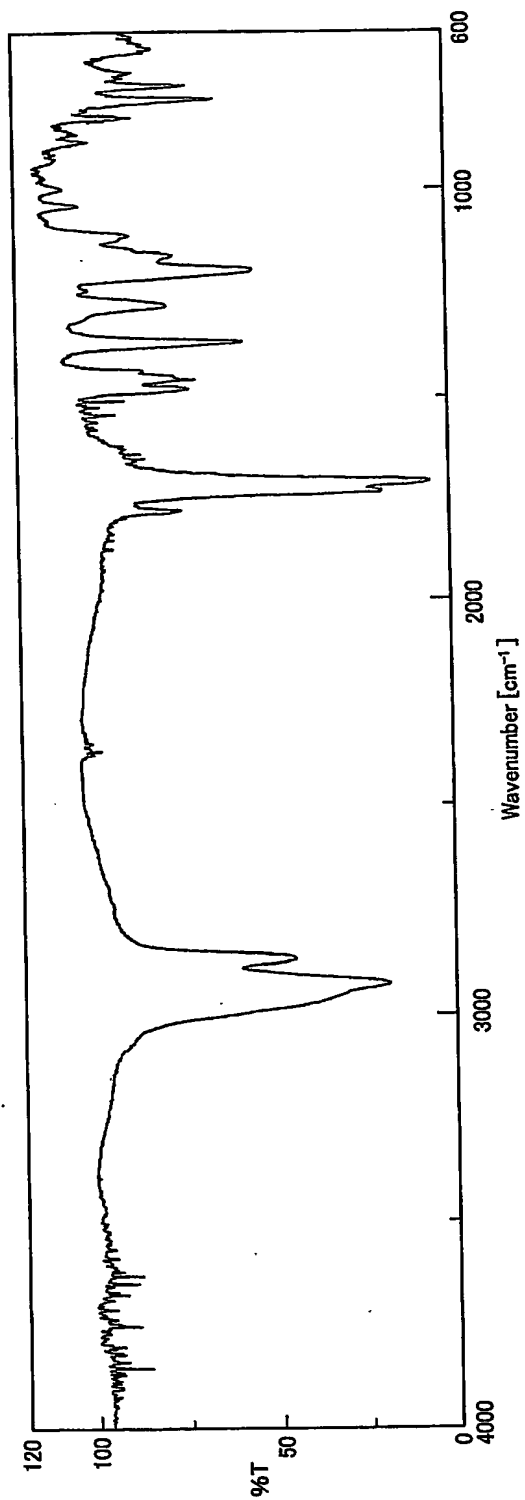
5 / 13

図 5



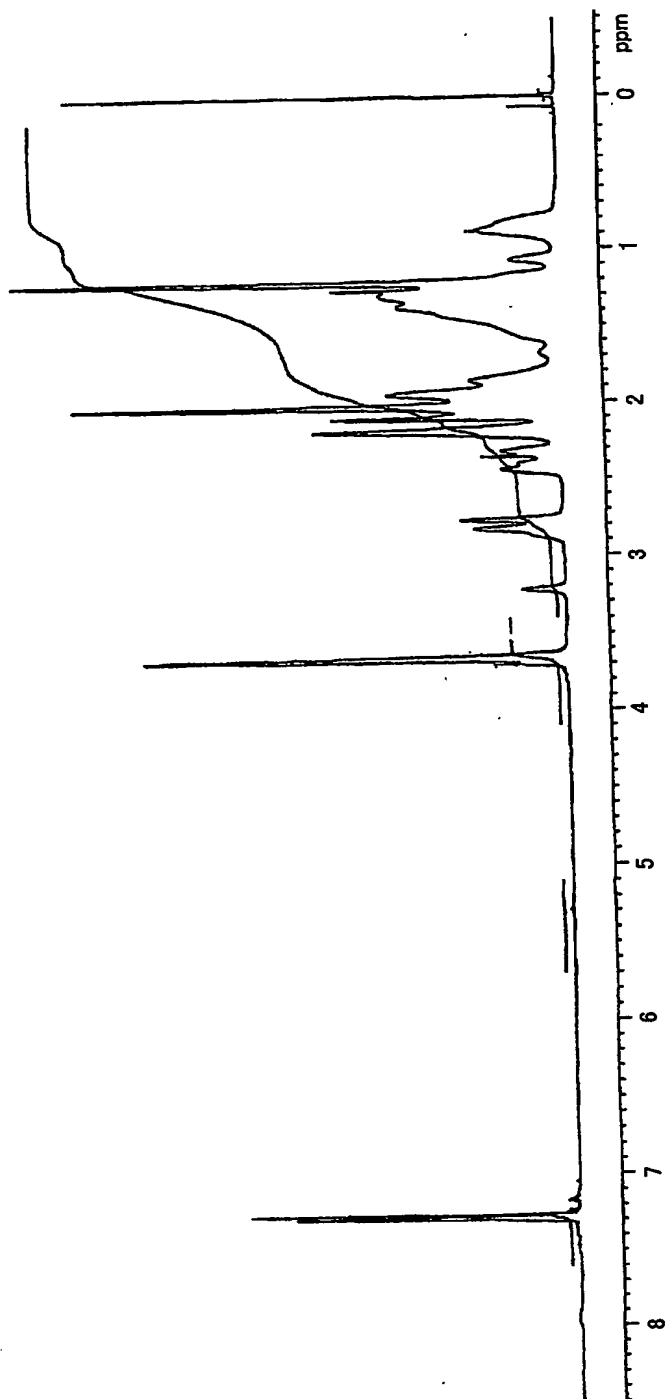
6/13

図 6



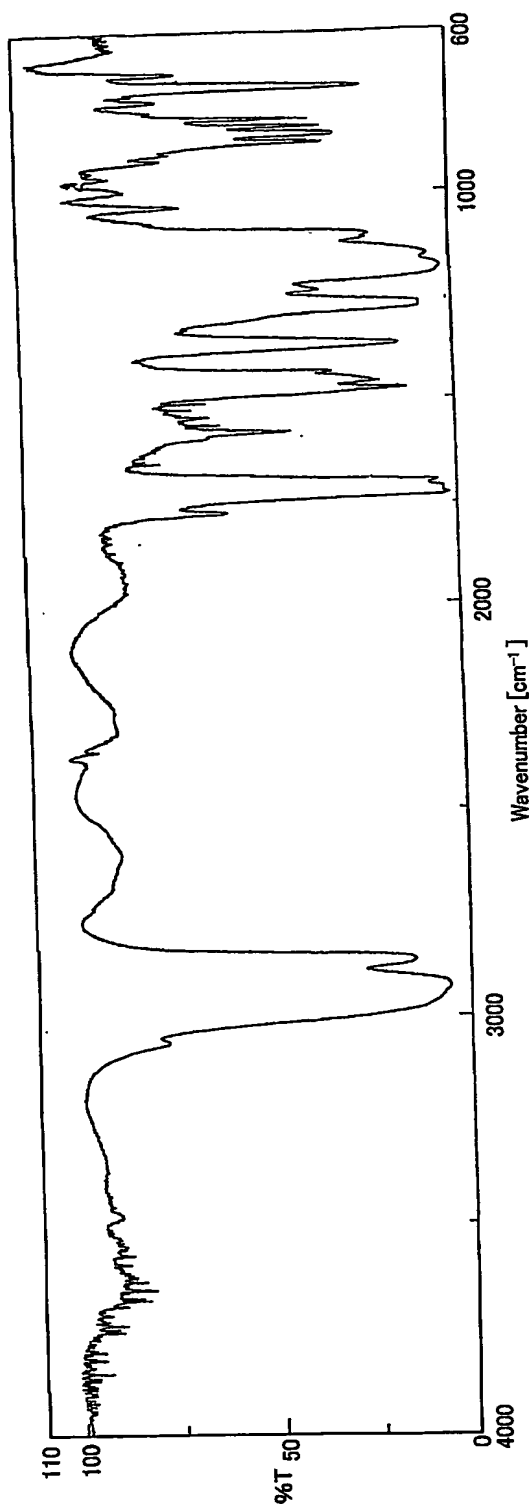
7/13

図 7



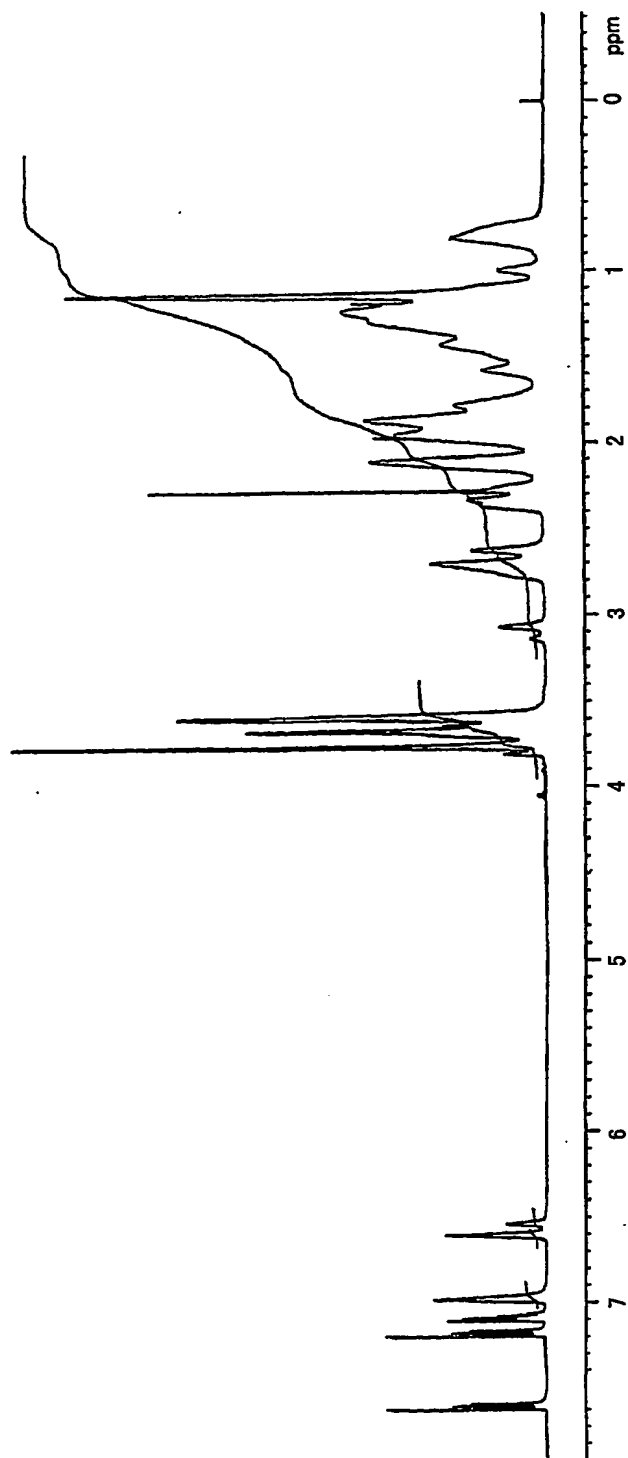
8 / 13

図 8



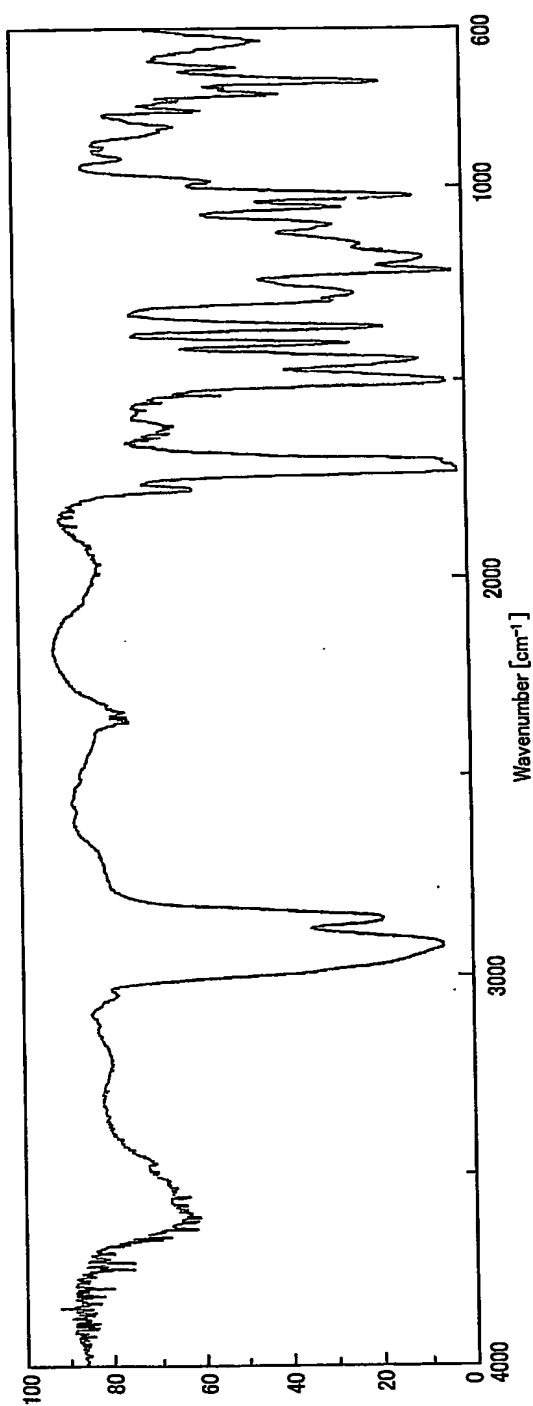
9/13

図 9



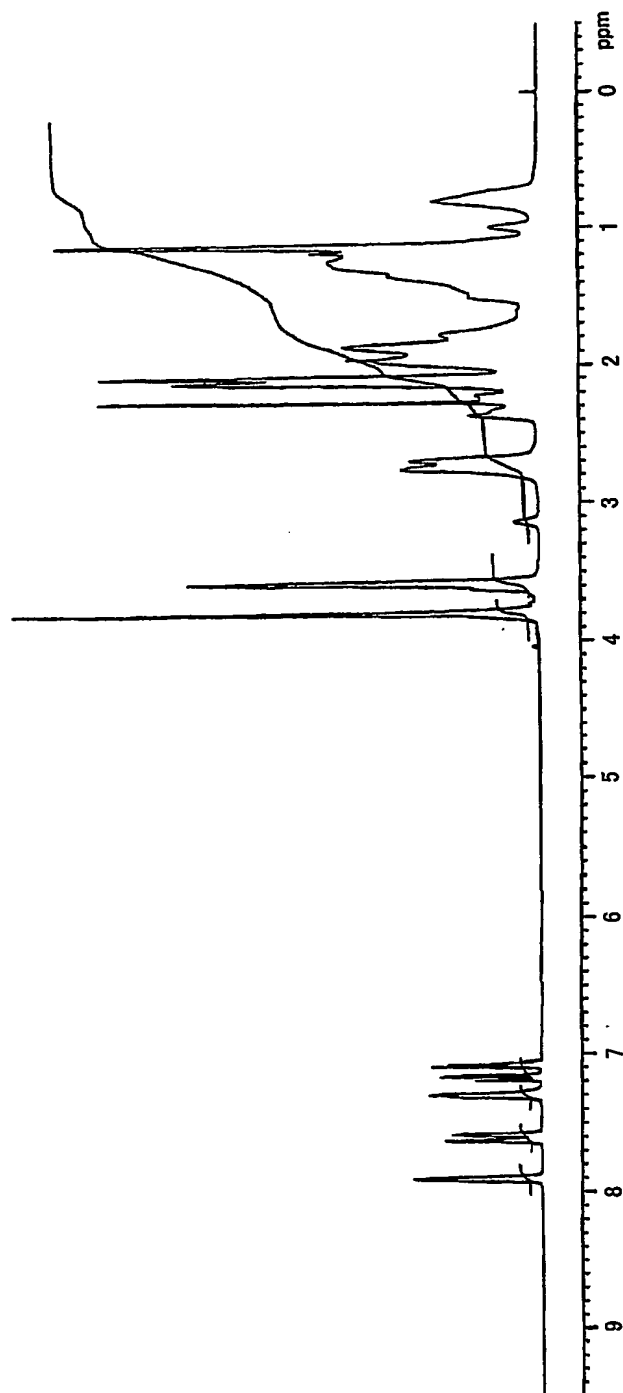
10 / 13

図 10



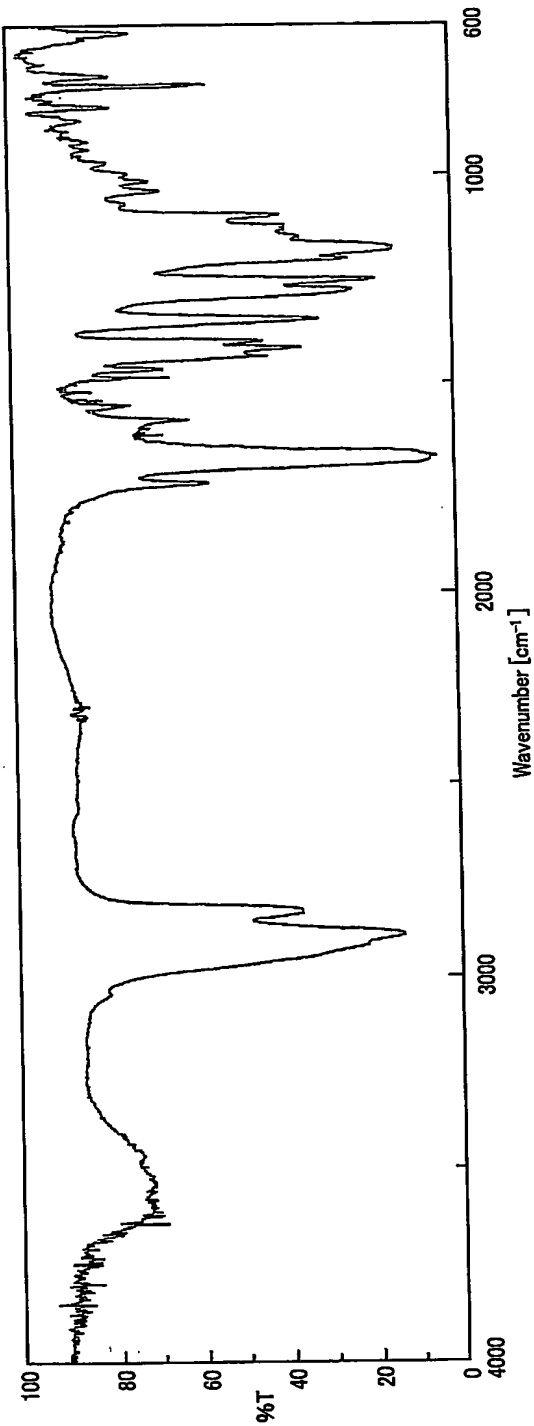
11/13

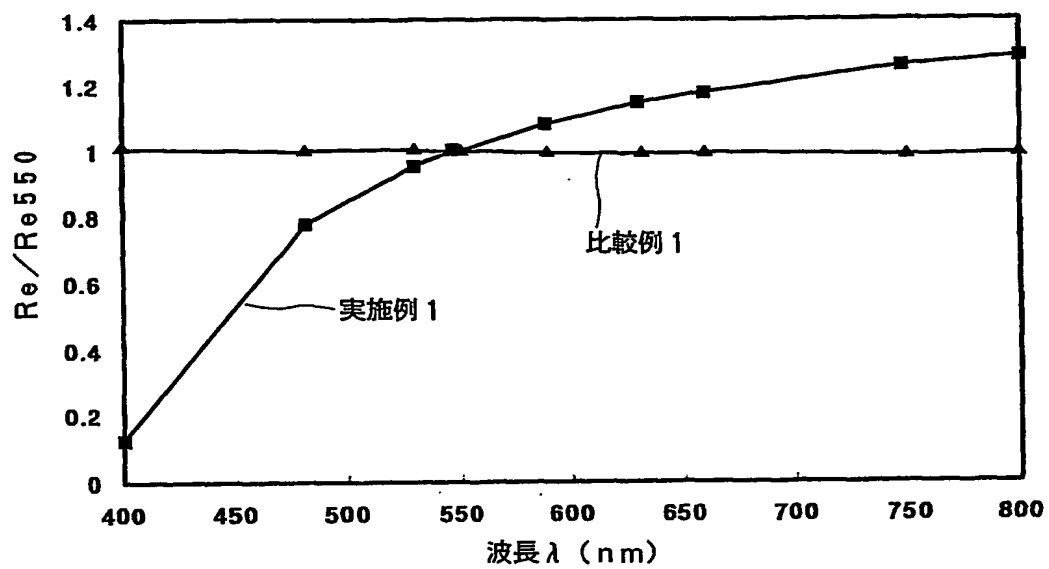
図 11



12 / 13

図 12



13/13
図 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G61/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G61/00-61/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4250063 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 10 February, 1981 (10.02.81), Claims & JP 53-34890 A Claims & GB 1553466 A & DE 2731263 A	1-8
A	US 4250063 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 10 February, 1981 (10.02.81), Claims & JP 53-8700 A Claims & GB 1553466 A & DE 2731263 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 February, 2004 (06.02.04)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14375

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 52-126500 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 24 October, 1977 (24.10.77), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 50-52197 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 09 May, 1975 (09.05.75), Claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G61/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G61/00-61/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4250063 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 1981. 02. 10、特許請求の範囲 & JP 53-34890 A、特許請求の範囲 & GB 1553466 A & DE 2731263 A	1-8
A	US 4250063 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 1981. 02. 10、特許請求の範囲 & JP 53-8700 A、特許請求の範囲 & GB 1553466 A	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& DE 2731263 A	
A	JP 52-126500 A (日本合成ゴム株式会社) 1977. 10. 24、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 50-52197 A (日本合成ゴム株式会社) 1975. 05. 09、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8